Chem.
30 c. -2,1

<36635615790011

<36635615790011

Bayer. Staatsbibliothek

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

von

J. Jacob Berzelius.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

K. Palmstedt.

Zweiter Band.

DRESDEN,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1824.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

C/m

Lehrbuch der Chemie,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiten Bandes erste Abtheilung.

15

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische Staats-Bibliothek München

Metalle.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und die Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, sogenannten metallischen Glanz annehmen. Wir haben sie noch nicht in einfachere Bestandtheile zerlegen können. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die sich aber deutlich derselben Klasse anreihen.

Die äuſseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angesehen hat, sind: *a)* Undurchsichtigkeit sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke läſst nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht völlig absolut, denn ein $\frac{1}{200000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint beim Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Fenster gehalten wird, welches nicht geschehen würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. *b)* Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner als von anderen Körpern zurückgeworfen wird. Sie besitzen jedoch diesen Glanz in verschiedenem Grade, und von den gewöhnlichen Metallen hat Platina den gröſsten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. *c)* Schmelz-

barkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, daſs wenn Quecksilber bei — 38° flüssig wird, Platina den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platina werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweiſst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie von flüssiger Form zur festen langsam und ungestört übergehen, eine regelmäſsige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Metalle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen darstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Man wird oft diese krystallinische Textur gewahr, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls, mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äuſserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblöſst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platina, können nur im Focus groſser Brennspiegel verflüchtigt werden. *d)* Schwere und Dichtigkeit. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre vorzüglichst charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor dem Zerlegen der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6 mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das gröſsere eigenthümliche Gewicht kann also deswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal seyn, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19 bis 20mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platina. *e)* Die

Eigenschaft, den Wärmestoff und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten, ist ein von den ausgezeichnetsten Charakteren der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter des Wärmestoffs; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität noch den Wärmestoff. In ihrer Eigenschaft die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, daſs man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so auſserordentlich, daſs z. B. ein Wassercylinder, der 1 Zoll Länge hat, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen, welcher 400 Millionen Zoll lang ist. Sogar die Kohle macht, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend mal gröſseren Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen mit einer sehr groſsen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, daſs die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Vermögen, den Wärmestoff zu leiten, verhält. Wir haben gesehen, daſs die Elektricität bei ihrer Entladung Licht und Wärme nur dann hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich groſse Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint es zu folgen, daſs das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, daſs die Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, daſs das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, mit der Temperatur sich verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Me-

talldrath in der Luft, durch die Entladung einer starken elektrischen Säule, rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Läſst man den Drath dann durch Oehl, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hiedurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Man bringt in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platinadrath, daſs die Elektricität, welche durch ihn hindurchgehet, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und bringt nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe zum Weiſsglühen, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths, bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle andere Theile des Drathes viel heiſser, und kommen vom Rothglühen zum Weiſsglühen. Davy nahm, um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, Dräthe von den nämlichen Dimensionen, und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, daſs keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, daſs Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten; wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen läſst. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, daſs dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und daſs es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. So z. B. wenn ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen, eben so dicken Drathe

entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6 mal schwererer Drath von derselben Länge, oder was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6 mal so grofse Anzahl entladen. Davy versuchte auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von einerlei Dicke nahm, und die Länge von jedem mafs, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platina	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken. — Das Vermögen der Metalle, den Wärmestoff zu leiten, ist unter ihnen eben so verschieden. Silber leitet die Wärme am besten, darnach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, die aber durch das nämliche Loch gezogen sind, damit sie vollkommen gleichen Durchmesser bekommen; tränkt sie in geschmolzenem Wachs ein, und nachdem sie kalt geworden sind, hält man das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas vom Wachse schmelzen zu wollen scheint, und mifst nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von der äufsersten Kante der Flamme gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, je gröfser ist die Leitungsfähigkeit der Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch

zuverlässiger, wenn die Metalldräthe rings um eine solide kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oehllampe erhitzt wird. Man mifst dann, wie weit vom Rand der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich grofse Prismen verfertigen liefs, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Quecksilber füllte, um darin Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer argandschen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, dafs das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen den nämlichen Wärmegrad behielt, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit dem nämlichen Firnifs gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung: Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12 : 5. Eisen und Zink haben ungefähr die nämliche Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers. *f)* Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit gehören nicht allen Metallen. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können zu einem gewissen Grade

ausgehämmert werden, setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es aufs neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, daſs die kleinsten Theile, welche im Begriff waren durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen aufs neue an einander heften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine gröſsere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht des Metalls wird vermehrt. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, daſs er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in ganze, welche geschmiedet werden konnten, und in halbe, welche unter dem Hammer zerspringen. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde ausgetauscht. Die geschmeidigen Metalle zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist deswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreiſsen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platina, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei. *g)* Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, so wie ihre Zähigkeit, macht es möglich sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch deswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallmischungen, die an Härte keinem andern Körper nachstehen, z. B. Kohleneisen (Stahl, weiſses Guſseisen) und Phosphorkupfer. — Die jetzt erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äuſseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, daſs sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren nicht metallischen Körpern (Metalloïden), 3) mit einander, und 4) endlich, daſs sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu seyn. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern

geschieht es, daſs jene, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche erhalten, und in kleineren Quantitäten rundliche Körner bilden. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und Eintheilung anführen.

Nachdem wir die Radikale der Erden und Alkalien haben kennen gelernt, glaubte man anfangs diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer sind, als alle vorher bekannte Körper. Ich muſs jedoch erinnern, daſs, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich ist. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir haben gesehen, daſs zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, weswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Ebenso wird man in der folgenden Reihe finden, daſs die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Bekannte findet einen so allmähligen Uebergang von der einen Klasse in die andere, daſs er gewiſs keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich sogenannten Metalloxyde. Die ersteren zeichnen sich durch ihre gröſsere Leichtigkeit aus. Die mei-

sten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und sie sind so brennbar, daſs sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinische Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium(?), Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirconium, Thorium(?). Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen: 1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine gröſsere Neigung haben Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: Selenium, Arsenik, Chromium, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Silicium, Osmium und Gold. 2) Elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium, Uran. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4mal schwerer wie das Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde aller dieser Metalle (das des Silicium ausgenommen) lassen sich durch Kohlenpulver, bei einer hinreichend hohen Temperatur, metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon im ersten Theil angeführt, daſs brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, von Säure und unvollkommener Säure bestimmt. Die Metalle weichen sehr in Hinsicht ihrer

Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfangen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit höchst wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Chromium, Tantalum, Rhodium und Iridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie, bei der Bearbeitung im Feuer, keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, daſs sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teylerschen Elektrisirmaschine solche Versuche gemacht. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platina, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerschmettert und verflüchtigt. Den feinen Staub, worin das Metall nachher aus der Luft abgesetzt wurde, hat man als ein Oxyd angesehen. Obschon es nicht zu leugnen ist, daſs der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so ereignen sich doch ganz

die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerschmetterte Metall mit Wasserstoffgas umgeben ist. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daſs sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, wenn sie nicht zugleich mit einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit umgeben werden.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weiſsen oder zuweilen gefärbten Körper verwandelt worden. Es ähnelt in diesem Zustande einer Erde, und wurde deswegen von den Chemikern älterer Zeiten, mit einer Art von Vorgefühl der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Kupfers; oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Zinn und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Dieses kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle im Gegentheil haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt, und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man macht diese Reduction gewöhnlich in hessischen Tiegeln, indem der eine Tiegel auf den andern umgekehrt gestellt wird, und die Zwischenräume

mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zugeklebt werden. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worin man für die Masse, welche man reduciren will, ein Loch hineingebohrt hat, welches Loch man, nach Eintragen des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschliefst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer sehr dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus; dieses wird Gestübeherd genannt. Ein wesentlicher Umstand ist hierbei ein Zusatz von Flufs, womit das Oxyd und das Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Flufs eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Flufsspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so dafs die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worin der Flufs durch entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und werden zu einem gröfseren Korn gesammelt, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft bedeckt wird. Ohne einen solchen Flufs würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausbringen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn ein oder ein Paar mal gelinde anzustofsen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen möchten, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden, und die meisten werden noch weit vor dem Schmelzen reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den ältern Chemikern Regulus genannt, daher kam die Benennung regulinisch, welches metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Silicium und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Boron vermischt. Um es so rein

wie es nur möglich ist, zu erhalten, muſs man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Theile Sauerstoff nehmen 75,33 Theile Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und daſs die Metalle, welche zum Sauerstoff eine geringe Verwandtschaft haben, viel kohlensaures Gas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht gewöhnlich in einem dazu eingerichteten Ofen, Esse genannt, und die Hitze wird durch einen Blasebalg verstärkt. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geröstete Steinkohlen (Coaks) in einer Esse hervorgebracht, wo die Ableitungsröhre des Blasebalgs sich in vier kleinere Röhren theilt, wovon eine auf jeder Seite des Ofens eindringt. Sie fordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon, weil die hessischen Tiegel gewöhnlich darin sehr bald schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letzte bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom ersteren. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder sogar pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen geschieht es, daſs ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Guſseisens, vom Eisen reducirt, wo-

bei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird. Man bedient sich oft des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer porzellanernen Röhre strenge erhitzt wird, während daſs man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzener salzsaurer Kalkerde gefüllte, Röhre hineinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und läſst das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis daſs alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Metalle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt; sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Uran, Titan, Mangan, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, daſs ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei man kohlensaures Gas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall bleibt in Pulverform zurück.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metalloxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft hat als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuſs von Säure beschleunigt in hohem Grade diese Operation. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft haben als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil

diese

diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten von den edlen Metallen werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, daſs das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, daſs das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblick fängt ein elektrischer Prozeſs zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf dem vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystallgruppen, während daſs jenes auf anderen Punkten aufgelöst wird. Dieses hat in den letztern Zeiten die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, daſs die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne daſs das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon an-

geführt, daſs die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben wird, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je gröſsere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muſs seine Auflösung concentrirt sein, denn sonst verliert sich die Heftigkeit der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselerde, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in ein Alkali aufgelöst werden, übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, je gröſsere Intensität muſs die elektrische Entladung haben (d. h. je gröſser muſs die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule sein), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zur Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schieſst in Krystallen an, die um so regelmäſsiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefäſse, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sowohl die Oberfläche als seine dem Lichte zugekehrte Seite inwendig sich mit einer Haut von Gold, die allmählig an Dicke zunimmt. Ich habe schon im 1sten Theil von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmaſsung angeführt, daſs sie von einer elektrischen Wir-

kung abhängen kann, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, je weniger Wärmestoff wird dann bei ihrer Verbindung ausgeschieden, so daſs wenn ein anderer Körper, zufolge einer gröſseren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärmestoff davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärmestoff auf, deſswegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungserscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärmestoff verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist doch aus der Erfahrung bekannt, daſs weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zerlegen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in reducirtes Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zerlegen sich gleichfalls

leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxydationsstufen. Die gröſste Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Man hat allgemein angenommen, daſs die Ausdrücke verbrannter und oxydirter Körper von gleicher Bedeutung wären. Da aber ein Körper oxydirt sein kann, ohne daſs eine Feuererscheinung dabei statt gehabt hat, und er auf der andern Seite der Einwirkung des Feuers hat unterworfen sein können, ohne oxydirt zu sein, und da Körper, wie es nun allgemein anerkannt ist, unter gleichen Feuererscheinungen, wie im Sauerstoffgas, sich mit andern Stoffen verbinden können, so müssen wir diese beiden Benennungen nicht verwechseln, um so mehr, da wir uns täglich des Worts Verbrennung bedienen, um auch die Zerstörung von Vegetabilien im Feuer anzudeuten, welches ein sehr zusammengesetzter Prozeſs ist.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, daſs die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her *). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahr 1665 in einem Buche, *Micrographia* genannt, folgende Erklärung von der Verbrennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beige-

*) *Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas* 1630.

mischt wird. Dieser Stoff ähnelt demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, daſs sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück." Man sieht, daſs Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und daſs er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenoſs, John Mayow, schrieb im Jahr 1674 *) über das vermehrte Gewicht des Bleies und des Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheil der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, daſs es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhielt. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, daſs die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hatte **). Ums Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie *Terra secunda, inflammabilis, pingues, sulphurea*, und nahm an, daſs sie sich in allen brennbaren Körpern finden sollte ***). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem

*) *Tractatus quinque medico-phisici. Oxon.* 1669 *et* 1674.

**) *Boyle's Works. Vol. III. pag.* 40.

***) *Becher's Phisica subterranea. Lips.* 1703.

eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds von einem andern Metall, oder von einem brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren und jenes reduciren. Stahl sah übrigens Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, daſs es Schwere hätte *). Durch diese Hypothese lieſsen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer von den ältern Chemikern Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu vertheidigen **). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden ***). Sie erlitt auſserdem viele sogar ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während daſs sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die

*) *Stahl's Chymia rationalis*, oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig 1720.

**) *De materiali differentia luminis et ignis. in Disp. Acad. Fasc.* 1. *N. VIII. Holmiae et Lipsiae* 1780.

***) Macquers chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Th. S. 354. und 3. Th. S. 77. u. f.

tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu der Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwickelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon im ersten Theil angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahr 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watt's gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Black's Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwickelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, daſs die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Blacks Entdeckungen zuzueignen, was auch einige Zeit hindurch gelang *). Der Engländer Crawford hatte eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, daſs die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letz-

*) Dr. Joseph Blacks Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robison. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamburg 1804.

tern vermindert werden sollte. Sie mufste dann eine gröfsere oder geringere Menge Wärme losmachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte *). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dafs Stahls Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde und dafs die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, dessen Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt **). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liefs Zinn in einem grofsen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liefs er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestlei in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und zeigte die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum*. Im Jahr 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom

*) *Adair Crawford's Experiments and Observations on animal heat etc. London* 1788.

**) *Rozier's Journal de Physique.* 1774. *p.* 288. 295.

Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, dafs Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so dafs das Gefäfs, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden ist, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllt. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, dafs es sich mit Phlogiston verbunden hatte und in der Form von Licht und Wärme entwichen war, und er nahm an, dafs die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas war, welches mit mehr Phlogiston Licht gab und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den gebrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewifs der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, dafs die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und dafs der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahr zeigte er, dafs der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren war, wefswegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Danach veränderte er nun die Benennungen: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Durch diese veränderten und berichtigten Begriffe fing man an, das Bedürfnifs einer besseren Nomenclatur lebhafter zu empfinden, wozu Bergman schon einen guten Anfang gemacht hatte. Guyton de Morveau ersann defswegen neue passende Namen für die meisten Körper

*) *Mémoire sur la Cambustion en général, par A. L. Lavoisier,* in den *Mém. de l'acad. de sciences de Paris.* 1777. *p.* 592 *u. f.*

und suchte so oft es möglich war mit dem Namen die Zusammensetzung des Körpers anzugeben. Einige unter Lavoisier's Landsleuten verbreiteten die neue Lehre mit einem bisweilen übermüthigen Ton, welcher ältere verdiente Chemiker nicht selten beleidigte. Sie schienen mit der neuen Nomenclatur die Arbeit aller andern gänzlich verdunkeln zu wollen, und durch die neue Benennung sich jede vorher gemachte Entdeckung anzueignen. Lavoisier's Lehre wurde deſswegen, aller seiner Klarheit und seiner überzeugenden Beweise ungeachtet, sehr langsam angenommen, und gewann nur spät den Beifall der älteren und angesehensten Chemiker. Lavoisier selbst trug die Chemie auf eine höchst interessante und deutliche Art vor, aber er beging in seinem *Traité élémentaire* den Fehler, die Verdienste seiner Vorgänger oft zu verschweigen, und schien durch die neuen Erklärungen ihre Entdeckungen zu seinen eigenen machen zu wollen. So z. B. vermiſst man in der Lehre von dem Wärmestoff den Namen des verdienten Black's, obgleich dieser schon 20 Jahre vorher diesen Gegenstand bearbeitet hatte, und obgleich Lavoisier in seinen Briefen an Black den hohen Werth, den er auf Black's Verdienst setzte, nicht verschwieg. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um Lavoisier in ein weniger vortheilhaftes Licht zu stellen, sondern um die Ursache zu zeigen, welche mehrere Chemiker, besonders Engländer, bewog, Lavoisier, durch die ungereimtesten Beschuldigungen, alles Verdienst zu rauben, indem sie ihn als einen Plagiator darstellten, welcher für Geld die Entdeckungen seiner ärmeren Landsleute an sich kaufte. Lavoisier's ächtes Verdienst zeigte sich nach seinem Tode auf eine ganz unverkennliche Art. Er starb am 8. Mai 1794, ein Opfer der Revolutionswuth. Während daſs man in seinen Arbeiten ein unaufhörliches Streben nach neuen Wahrheiten, ein unwiderstehliches Verlangen, mit Bestimmtheit zu wissen, und einen das Ganze umfassenden Blick wahrnahm, verwandelte sich dieses, in den Schriften seiner Nachfolger, in ein sektisches, das Bestreben einer Sekte, alles nach der neuen

Ansicht zu erklären, oft ohne Muth oder Vermögen dasjenige näher zu untersuchen, was nicht damit übereinstimmen zu wollen schien. Lavoisier's Theorie, die jetzt den Namen der antiphlogistischen Chemie erhielt, und die in den Händen ihres Urhebers so viel Licht über die chemischen Prozesse verbreitete, wurde von seinen Nachfolgern mit vielen Irrungen, mit unrichtig wahrgenommenen, aber in die Form der Theorie eingezwungenen Beobachtungen und mit einer Menge scheinbaren Erklärungen von Gegenständen, die wir noch nicht recht verstehen, eingeflochten, und dadurch wurde dem Leser ihrer Schriften eine Art theoretischer Ueberzeugung und Sicherheit beigebracht, die in der Wissenschaft selbst viel Unheil verursachte, und die bei der Anwendung der Chemie auf Künste und Gewerbe einen noch schädlichern Einfluſs äuſserte. Einer von den Umständen, weſswegen die Oxydationstheorie noch immer Gegner fand, war die Ungewiſsheit, wo der Lichtstoff bei der Verbrennung herkam. Einige schlugen dann einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als ein Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbindet und als Feuer entweicht. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, daſs das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter machte, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurückläſst, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich im dritten Theil auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Prozeſs, welcher dabei Statt findet, ist dem der Oxydation sehr ähnlich. Ein mit Schwefel verbundenes Me-

tall nennt man ein Schwefelmetall, oder ein geschwefeltes Metall. Ein Schwefelmetall hat, so wie ein Metalloxyd, die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des Metalles verloren, es unterscheidet sich aber von einem oxydirten Metall durch sein Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle theilen sich nach den äufseren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei. Die andere im Gegentheil hat den Metallglanz nicht, und ist dabei gewöhnlich mehr oder weniger durchscheinend, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelquecksilber. Es geschieht bisweilen, dafs ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der erstern dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn in Minimum und in Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hingegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen von Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich gewöhnlich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und die Mischung zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird sie im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile mit einem Theil gestofsenen Schwefel vermischt in eine zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis dafs der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefeldämpfen) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr

dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Produkt des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, ein Schwefelmetall wird erzeugt und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringere Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, glühen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblick der Verbindung sehr lebhaft. Wir sehen also, daſs die Erscheinung des Feuers nicht der Oxydation allein zugehört, wie man zu Lavoisier's Zeiten meinte, sondern auch bei den Verbindungen des Schwefels, und wie wir es weiterhin sehen werden, des Phosphors und vieler anderen Körper Statt findet. Das Sauerstoffgas ist also nicht der einzige Körper, welcher die Erscheinung des Feuers bewirken kann, nicht das einzige verbrennende Princip, wie ich bei den elektro-chemischen Ansichten im dritten Theil ausführlicher zeigen werde.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direkt verbinden, mit einigen aber läſst es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, daſs man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflichte Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salz. Mit einigen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickal, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder

mit Hydrothionkali füllt, und es ist leicht auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich den nämlichen Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich dies bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefäſsen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektro-positiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis daſs es damit so weit gesättigt ist, daſs der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne daſs weder Schwefel noch Wasserstoff in Ueberschuſs dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen und umgekehrt. Zuweilen läſst sich ein Schwefelmetall mit

dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltner Fall.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein oxydirtes reducirt werden, wenn es mit einem andern Metall, welches eine gröſsere Verwandtschaft zum Schwefel hat, gemischt und nachher erhitzt wird. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil dieses weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das Schwefelmetall wird gepulvert und nachher in der Luft gelinde geglüht, wobei es oft umgerührt wird. Man muſs sich wohl hüten, daſs es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, wird das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert. Die gröſste Menge des Schwefels entweicht dann als schweflichtsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, daſs das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte, wir werden aber weiter unten sehen, daſs gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerdings mehrere derselben entdeckt und gezeigt, daſs diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen läſst. Es werden Wasser und schweflichte Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Ver-

bindungen Oxysulphureta, Oxysulfuren. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor, es hält aber schwerer diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a)* Man läfst in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. *b)* Glasige Phosphorsäure, oder sogar saure phosphorsaure Kalkerde wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver vermischt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. *c)* Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels ein geschmolzenes Klümpchen von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel Statt finden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen sind aber so zusammengesetzt, dafs, wenn sie oxydirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz dar-

aus entsteht. Daher kommt es, daſs, wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Produkt dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohle.

Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen Kohle auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern macht, daſs sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen gar vernichtet er auch dieselbe. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Guſseisen, Stahl und Graphit genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, daſs der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionelle Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, daſs solche Verbindungen wirklich statt finden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyanogens (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefäſsen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Auſserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Wir kennen bisjetzt nur die Verbindungen von vier Metallen mit dem Wasserstoff. Diese sind Kalium, Selenium, Arsenik und Tellur. Die beiden letzteren kann man theils in Gasform, theils in fester Form erhalten. Das Wasserstoffkalium erscheint nur in fester Form. Der Selenwasserstoff, so wie der Tellurwasserstoff, sind dem Schwefelwasserstoff vollkommen ähnlich und gehören zu den Wasserstoffsäuren, was mit dem Arsenikwasserstoff nicht der Fall ist. Man hat ebenfalls angegeben, daſs bei der Reduction der Metalle aus sehr verdünnten Auflösungen, vermittelst der elektrischen Säule, Wasserstoffmetalle auf dem negativen Leiter erhalten werden sollten, was sich aber nicht bewährt hat.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und bloſse Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen statt zu finden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrem Hervorbringen das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine groſse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen darstellen, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. (Doch leidet diese letztere Regel manche Ausnahme.) Daher geben Selenium, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und sogar mit Schwefelmetallen vermischt antreffen. Diese Verbindun-

gen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc. genannt, auf die Art, daſs das elektronegative Metall immer vorangesetzt wird. Die meisten von diesen Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, daſs die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das andere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Plättchen, mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine auſserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink, in dem Verhältniſs worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, daſs ein Theil der Mischung herumgeworfen wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen wir uns entweder der Krystallisationskraft der Verbindung, oder in einigen Fällen der gröſseren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann in Ueberschuſs zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem bloſsen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermischt, und erstarren nachher zusammen. Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des

schwerer schmelzbaren Metalles, abfließen lassen; diese Operation wird zuweilen im Großen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt. Wenn man solche Metalle zusammenschmelzt, welche bestimmte chemische Verbindungen bilden können, so entstehet immer eine solche Verbindung, und wenn das eine Metall in Ueberschuſs zugesetzt war, so befindet sich die Verbindung mit diesem Ueberschuſs vermischt oder zusammengeschmolzen. Daher kommt es, daſs bei dem Zusammenschmelzen mehrerer Metalle das eigenthümliche Gewicht der Mischung dem der einzelnen Metalle nicht mehr entspricht, weil die chemische Verbindung, die dabei entsteht, gewöhnlich dichter wird. Daher ist es nicht möglich, aus dem eigenthümlichen Gewicht einer Metallmischung die relative Menge seiner Bestandtheile zu berechnen. Es ist dabei noch zu bemerken, daſs die Metalle mehrere Verbindungsstufen bilden können, wovon jede seine eigene Abweichung in der specifischen Schwere hervorbringen kann. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine groſse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, daſs folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, daſs bei folgenden Mischungen das Volumen durchs Zusammenschmelzen vergröſsert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platina mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert. Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus

sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muſs dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds sich mit dem andern zu verbinden entstehet. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei zündet sich an und fährt nachher fort von selbst zu brennen, ungefähr wie ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber, giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Verbindungen der Metalloxyde mit Säuren und mit einander. Metallsalze.

Dieselbe Neigung, welche die Metalle zeigen, sich mit einander zu verbinden, zeigen auch ihre Oxyde, und gewöhnlich, wiewohl nicht immer, findet man, daſs die Oxyde vorzüglich in denjenigen Verhältnissen sich mit einander verbinden, worin ihre Radikale vorzugsweise Verbindung eingehen. Daher entsprechen gewöhnlich Schwefel-, Selen- und Arsenikmetalle den neutralen schwefelsauren, selensauren und arseniksauren Metallsalzen, und überhaupt hängt das gegenseitige Verbindungsbestreben der Oxyde von dem der Radikale auf eine

solche Weise ab, dafs die Dazwischenkunft des Sauerstoffs nur dieses Bestreben vermehrt, und es thätiger macht durch die gröfsere Auflöslichkeit der Oxyde, weil diese in flüfsigem Zustande besser auf einander wirken können.

Um ein Metall durch Oxydirung zur Auflösung vorzubereiten, glüht man entweder das Metall in der Luft, oder mit Salpeter, oder man oxydirt auch das Metall auf Kosten des Sauerstoffs einer Säure oder des Wassers, womit diese verdünnt ist. Die Auflösung geschieht oft weit schneller, wenn das Metall vorher geglüht und langsam abgekühlt worden ist. Ein Metall, welches zum Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft als der Wasserstoff hat, wird in verdünnten Säuren mit Entwickelung vom Wasserstoffgas aufgelöst. Andere Metalle müssen in Salpetersäure aufgelöst werden. Platin und Gold werden nur in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Chromium, Tantal, Rhodium und Iridium können durch keine Säure auf dem nassen Wege oxydirt oder aufgelöst werden, sie oxydiren sich aber sehr leicht, wenn sie mit caustischem Kali geglüht werden. Wenn solche Metalle, die von Schwefelsäure oder Salzsäure mit Wasserstoffgas-Entbindung aufgelöst werden, mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommen, so wird die Säure gröfstentheils so zerlegt, dafs Stickgas dabei entbunden wird. Ist die Säure aber sehr verdünnt, so entbindet sich entweder Stickstoffoxydul, oder ein Gemenge von diesem mit Wasserstoffgas. In allen gewöhnlicheren Fällen entwickeln die Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, Stickstoffoxydgas; ein einziges, Palladium, vermag die Säure nur zu salpetrichter Säure zu reduciren, und löst sich daher ohne alle Gasentbindung auf, bis dafs die Flüssigkeit mit salpetrichter Säure gesättigt wird; sie zersetzt sich dann von selbst in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd.

Im Allgemeinen, wenn ein Metall mehrere basische Oxyde hat, ist das niedrigste (das Oxydul) die stärkste Base, wie z. B. beim Mangan und beim Eisen. Bei einigen

trifft aber der Fall ein, daſs ihre Oxydule auf der Gränze zwischen Salzbasen und Suboxyden stehen, und bei allen diesen ist das Oxyd eine stärkere Basis als das Oxydul, wie z. B. beim Quecksilber, Kupfer und Gold. Dieser Umstand scheint mit den Proportionen in der Zusammensetzung dieser Oxyde in Verbindung zu stehen, worüber ich auf die Darstellung der atomistischen Theorie im dritten Theil hinweise, weil dieser Gegenstand hier nicht auseinandergesetzt werden kann.

Wenn man in die Auflösung eines neutralen Metallsalzes ein andres Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine gröſsere Verwandtschaft als das aufgelöste hat, so wird dieses in metallischer Form ausgeschieden, indem das erstere sich auflöst. Die Auflösung bleibt dabei neutral, ohne daſs Säure frei wird, und ohne daſs sich mehr von dem zugesetzten Metalle oxydirt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist *). Dieser Umstand hängt davon ab, daſs jede Säure in der Menge von jeder Basis, die zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, dieselbe Quantität Sauerstoff aufnimmt, so daſs in dem Metallsalze, welches zersetzt wird, die Säure und der Sauerstoff der Basis unverändert bleiben, während das metallische Radikal der Basis mit einem anderen vertauscht wird. Ich habe schon im ersten Theil ausführlich erwähnt, was wir unter Sättigungscapacität der Säuren verstehen, und ich werde hier bloſs hinzufügen, daſs wir uns oft dieser Capacität einer Säure bedienen, um den Sauerstoffgehalt eines Oxyds zu bestimmen, dessen Zusammensetzung, auf eine mehr directe Weise bestimmt, denselben Grad von Genauigkeit nicht erreichen kann. So z. B. wenn wir den Sauerstoffgehalt in einem basischen Oxyde untersuchen wollen, bestimmen wir, wie viel von

*) Dabei muſs man jedoch berücksichtigen, daſs wenn man den Versuch fortsetzt, bis daſs der ganze Gehalt des auszufällenden Metalls ganz abgeschieden ist, ein elektrischer Prozeſs zwischen dem gefällten und dem fällenden fortfährt, wodurch dieses nachher auf Kosten des Wassers oxydirt wird, ohne daſs zu seiner Auflösung nothwendig Säure vorhanden ist.

diesem Oxyde, z. B. 100 Theile Schwefelsäure, zu ihrer Sättigung brauchen; da die Sättigungscapacität dieser Säure 19,96 ist, so muſs die gefundene Menge des Oxyds eben diese Quantität Sauerstoff enthalten.

Beinahe alle auflösliche neutrale Metallsalze röthen die blaue Farbe des Lackmus. Es gilt daher hier von dem Begriffe, welchen wir den Ausdrücken Neutral und Neutralität beilegen, das nämliche, was ich schon im ersten Theil bei den Erdsalzen davon angeführt habe. Basische Metallsalze sind selten in Wasser auflöslich, wenn sie es aber sind, so bringen sie alkalische Reactionen hervor, wie z. B. die des Bleioxyds.

Die basischen Metalloxyde verbinden sich sehr oft mit den Alkalien, mit den Erden und mit einander, und da die so verbundenen Körper, jeder für sich, gegen Säuren sich wie Basen verhalten, so verhält sich doch in dieser Verbindung das eine wie Basis und das andere wie Säure.

Die Metalloxyde verbinden sich auch mit dem Wasser, und geben, ebenso wie die Alkalien und Erden, eigene Hydrate. Diese sind jedoch weniger beständig, und werden leicht von einer wenig erhöhten Temperatur zerlegt. Einige geben sogar ihr Wasser ab, wenn sie unter Wasser bis zum Kochpunkt desselben erhitzt werden, z. B. die Hydrate des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds. Die Hydrate der Metalloxyde haben oft eine andere Farbe als das Oxyd selbst: so sind die Hydrate des Zinnoxyduls und des Eisenoxyduls weiſs, da diese Oxydule schwarz sind; das Hydrat des Kupferoxyds ist lazurblau, und das Oxyd ist schwarz. Einige Chemiker haben geglaubt, daſs diese Hydrate mit Säuren zu Salzen verbunden werden können, ungefähr so, als wenn das Hydrat eine einzige Base wäre. Dieses ist nicht richtig. Die Hydrate sind wie Salze zu betrachten, worin das Wasser die Säure ist, die aber von jeder andern Säure verjagt wird, und das in den neutralen Salzen enthaltene Wasser ist, was wir eigentlich Krystallwasser nennen, ohne daſs ein Theil davon mehr der Basis angehört, als ein anderer.

Mit sehr vielen vegetabilischen und thierischen Stoffen können sich die Metalloxyde auf mehrerlei Art verbinden. Solche Verbindungen gehören aber ganz und gar in die organische Chemie.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit einander, der Selenmetalle, der Arsenikmetalle u. s. f.

Die Schwefelmetalle können sich, gerade so wie die Metalloxyde, mit einander verbinden. Diese Verbindungen finden hauptsächlich zwischen geschwefelten elektronegativen und geschwefelten elektropositiven Metallen statt; sie stellen Körper dar, die man einigermaſsen mit den Salzen vergleichen kann, und von denen einige sogar in Wasser äuflöslich sind, und können daraus in Krystallform erhalten werden. Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung des basischen Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die höheren Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, besitzen dieses Vermögen nicht, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Superoxyde; sie verbinden sich mit keinem anderen Schwefelmetall, können aber ihren Schwefelüberschuſs an andere Metalle absetzen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportionell ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen, auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, daſs, wenn der Schwefel gegen gleich viele Partikeln Sauerstoff ausgetauscht werden sollte, irgend eins von den Salzen entsteht, welche die nämlichen Radikale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können.

Die elektronegativen Schwefelmetalle, von welchen man durch Erfahrung kennt, daſs sie diese Art von Verbindungen eingehen können, sind die des Selenium, des Arseniks, des Wolframs, des Molybdäns, des Antimons,

des Tellurs, des Zinns und des Goldes, wozu noch die des Platins und des Rhodiums kommen. Von geschwefeltem Chrom, Titan und Tantal kennt man noch dergleichen Verbindungen nicht. Auch der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht wie die elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde von diesen Verbindungen beim Schwefelkalium ein mehreres anführen, und ohnehin bei jedem Schwefelmetall, was wir von seinen Verbindungen mit andern wissen, erwähnen.

So wie elektropositive Oxyde sich zuweilen mit einander verbinden, so vereinigen sich auch bisweilen elektropositive Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen mit Schwefelkupfer, und die Natur stellt davon im Mineralreich eine ziemlich grofse Anzahl in Krystallform dar. Sie sind gröſstentheils so zusammengesetzt, daſs, wenn sie oxydirt werden, ein schwefelsaures Doppelsalz davon entsteht. Sie entsprechen Doppelsalzen von zwei Basen mit einer Säure. Sehr selten kommen deren drei, auf eine solche Weise verbunden, vor, daſs sie für eine einzige und wirkliche chemische Verbindung angesehen werden können.

Was ich hier von Schwefelmetallen gesagt habe, ist auch, und im nämlichen Grade, für Selenmetalle geltend. Es kann auch für Arsenik-, Antimon-, Tellur- etc. Metalle gelten, obschon, je weiter diese elektronegativen Körper von dem negativen Ende der elektrischen Reihe entfernt sind (d. h. je weniger deutlich ihre sauren Eigenschaften ausgedruckt sind), desto schwächer die Verwandtschaften, wodurch ihre Verbindungen bedingt werden, sind, und desto seltner sie von der Natur oder der Kunst hervorgebracht vorkommen.

Es giebt noch, obgleich nur selten, Fälle, wo ein elektropositives Metall mit zwei elektronegativen Grundstoffen verbunden ist. So z. B. verbinden sich zuweilen einige Schwefelmetalle mit der niedrigsten Oxydationsstufe des nämlichen Metalls, und so verbindet sich ein Schwefelmetall mit der Arsenikverbindung des nämlichen Metalls. Diese Verbindungen entsprechen, unter den

oxydirten Körpern, Doppelsalzen von einer Basis mit zwei Säuren.

Wenn man auf die obengedachte Weise die Verbindungen brennbarer Körper mit einander betrachtet, so findet man die gröfste Analogie mit denen der oxydirten Körper, und die ganzen Reihen ordnen sich in einen systematischen Zusammenhang, wo jede Verbindung seinen bestimmten Platz bekommt, und wo die Existenz der noch nicht entdeckten oder nicht untersuchten Verbindungen von der Theorie im voraus gesehen und ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann *).

Das Vorkommen der Metalle in der Natur, die Art sie aus ihren Erzen auszuziehen und den Gehalt an Metall in den Erzen zu prüfen.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem

*) Es wird daraus mit der Zeit die Kenntnifs einer grofsen Reihe von bis jetzt ganz vernachläfsigten und unbekannten Körpern entstehen, welche die Darstellung einer wissenschaftlichen und consequenten Nomenclatur nöthig machen. Nur mufs man damit nicht allzu sehr eilen, denn wenn man die Principien dazu aufzustellen suchte, noch ehe alles, was dabei in Betrachtung kommen sollte, bekannt ist, so würde man etwas eben so unvollkommenes leisten, als die Nomenclatur der oxydirten Verbindungen druch die späteren Entdeckungen jetzt geworden ist.

Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Processe rein und in metallischer Form erhalten. Das hauptsächlichste ist dabei folgendes: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muſs die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspühlt, wobei das schwerere Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne groſsen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens, unter der Schlacke, sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, daſs man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei gröſstentheils als schweflichte und arsenichte Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muſs bei der Röstung eine allmählig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muſs die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in

eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigenen dazu gebauten Oefen reducirt. Auf diesen wird es, mit sogenannten Flüssen vermischt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anklebenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in groſser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer groſsen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, sogar auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, daſs man Schlacke und Metall, jedes für sich, auslassen kann, in dem Maaſse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metall abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier erörterten Processe nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Groſsen auszumitteln, wird Probierkunst genannt. Man theilt sie in Probieren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probieren auf trockenem Wege ist

weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Procefs, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Grofsen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hiezu nach den äufseren Merkmahlen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstofsen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäfs abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne das Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Flufs, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Flufs bedient man sich am liebsten eines kohlenhaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und detonirt werden. Dieser wird schwarzer Flufs genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, dafs ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Flufs nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Flufs gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, dafs man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth

getheilt, wobei das Centnergewicht ¼ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie auſser Acht gelassen werden muſs, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls muſs die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: sind die Metalle einfach oder sind sie zusammengesetzt? Die gegenwärtige Lage unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage; und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Die Metallisirung des Ammoniaks, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, daſs ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schlieſst. Die Umstände, welche die Einfachheit der anderen Metalle zweifelhaft machen, sind ihr vermeintliches Hervorbringen in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, soviel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, z. B. Schrader, Braconnot, Greiff, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselerde, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte man eine gröſsere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselerde,

Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich, weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als daſs sie, während des Vegetationsprocesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als könnte man dadurch Anlaſs zu der Vermuthung bekommen, daſs die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden sind. Ich muſs jedoch erinnern, daſs wir diese Veranlassungen zu einer Vermuthung, nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Die Radikale der Alkalien und der Erden.

1. Kalium *(Potassium)*.

Humphry Davy, dessen groſse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit anzuführen gehabt habe, entdeckte am Ende des Jahres 1807, daſs wenn geglühetes Kalihydrat, mit ein wenig Wasser angefeuchtet, auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule steht, deren Platten einen Diameter von 4 bis 5 Zoll oder darüber haben, und vom negativen Pol ein Platindrath zum Kali geleitet wird, so sieht man um die Spitze dieses Draths eine Menge kleiner, quecksilberähnlicher Metallkugeln sich bilden, welche sich bisweilen anzünden und ver-

verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind die metallische Grundlage des Kalis, Kalium.

Leichter und in gröſserer Menge wird dieses auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und es mit einer sehr concentrirten Lauge von caustischem Kali übergieſst, worin einige Stücke noch unaufgelöstes Alkali sich befinden. Die chemische Verwandtschaft des Quecksilbers zu Kalium, wirkt hiebei so kräftig, daſs das letztere abgeschieden wird, sogar in Säulen von 20 Paar Platten, die nur 1½ Zoll im Durchmesser haben. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende metallische Krystalle, die cubisch zu sein scheinen, und welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muſs von Platin oder Gold sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs das Radikal des Kalis nicht rein erhalten wird, sondern in einem Zustande von Amalgama, welches auſserdem, wenn es fest ist, eine sehr geringe Menge Kalium gegen das Quecksilber enthält.

Man erhält die gröſste Menge Kalium, ohne Einwirkung der Elektricität, wenn man Kalihydrat in starker Weiſsglühhitze mit Eisenfeilen zusammenschmilzt. Diese Methode ist von den französischen Chemikern Gay-Lussac und Thénard entdeckt. Die Operation geschieht in einem Flintenlaufe, welchen man in der Form eines S gebogen hat, oder noch besser, wie ein Z mit sehr stumpfen Winkeln, so daſs die Winkel so groſs wie 1½ rechte Winkel sind. Der Flintenlauf wird inwendig rein gemacht, und vom Oxyd befreit; das Stück, das sich zwischen den beiden Winkeln befindet, wird mit feinen, zerriebenen Drehspähnen von reinem Eisen, oder mit spiralförmig gewundenen, ½ Zoll langen Stücken abgeschnittenen Eisendraths gefüllt, und der Flintenlauf mit einem guten, feuerfesten Beschlage sorgfältig umgeben. Das Stück der oberen Krümmung ist 3 Zoll lang, und das untere ist so abgepaſst, daſs es ungefähr 2 Zoll aus dem Feuer-

heerd hervorragt. In das obere Ende legt man reines, von Kohlensäure befreites Kalihydrat, welches vorher in einem silbernen Tiegel bei Rothglühhitze ist geschmolzen worden. Die Oeffnung wird mit einer langen, heruntergebogenen gläsernen Röhre, welche in ein Gefäſs mit Quecksilber heruntergeht, luftdicht verschlossen. Der Flintenlauf wird dann in einen passenden Ofen oder in eine Esse so eingesetzt, daſs die Stücke bei der oberen und unteren Biegung eine Neigung von einigen Graden haben, und so daſs das Kali im oberen Ende bei Anfang der Operation kalt gehalten werden kann, wobei das untere Stück 2 Zoll aus dem Ofen hervorragt. Nachher wird vor diesem Ende eine tubulirte Vorlage von Glas oder ein Cylinder von Kupfer angekittet, welcher während der Operation durch Eis und Schnee kalt gehalten wird, und von welchem eine gläserne Röhre in Quecksilber oder in Baumöhl herunter geleitet wird. Nachdem dieses geschehen ist, macht man Feuer um den Flintenlauf, und die Hitze wird durch einen Blasebalg zum stärksten Weiſsglühen vermehrt. Man legt dann Feuer unter das obere Stück des Flintenlaufs, damit das Kali aufs weiſsglühende Eisen langsam herunterschmelzen kann, wobei dieses auf Kosten des Kalis oxydirt wird und einen groſsen Theil des Alkalis reducirt. Es bildet sich dabei eine groſse Menge eines trüben Wasserstoffgases, welches durch die Röhre entweicht und bisweilen so viele Dämpfe von Kalium enthält, daſs es sich in der Luft anzündet. Dieses Wasserstoffgas rührt vom Wasser des Kalihydrats her. Je langsamer das Kali aufs Eisen herunterflieſst, je vollständiger geschieht die Reduction. Man hat deſswegen die Veränderung am Apparat gemacht, daſs bei der oberen Biegung eine andere eiserne Röhre eingeschliffen ist, deren gegen den Flintenlauf gewandte Oeffnung ganz fein ist, damit, wenn auch das Kali sehr schnell schmelzen sollte, es doch langsam und nur tropfenweise herunter flieſse. Im unteren Ende des Flintenlaufs sammelt sich das Kalium, wovon ein groſser Theil sich in der Vorlage condensirt. Dieses letztere ist das reinste; das in dem Flintenlauf zurückbleibende enthält

gewöhnlich etwas Eisen. Weil der Flintenlauf durch das sich sammelnde und erstarrte Metall verstopft werden könnte, so mufs die Sicherheitsröhre bei der oberen Oeffnung des Flintenlaufs angebracht sein, wodurch man das Zerspringen des Flintenlaufs durch sich entwickelnde Gasarten, die keinen Ausweg finden können, nicht zu befürchten hat. Sobald die Gasentwickelung aufhört, ist die Operation beendigt; man mufs dann, wenn es möglich ist, auf einige Augenblicke die Hitze vermehren, um den letzten Antheil Kalium zu verjagen, der den Eisenspähnen hartnäckig anhängt. Ist der Beschlag nicht gut gewesen, und fällt dieser ab, so schmilzt der Flintenlauf, und die Operation mifslingt. — Nach der Abkühlung des Apparats wird das untere, aus dem Ofen hervorragende Stück des Flintenlaufs abgesägt, und das Kalium wird behutsam weggenommen. Man reinigt es durch Schmelzen in destillirtem Petroleum, in einer trockenen gläsernen Röhre, worin es durch einen passenden, reinen Stempel von Eisen, welcher mit der Röhre beinahe gleichen Diameter hat, zusammengeprefst wird. Zu $2\frac{1}{2}$ Theilen Eisenspähnen, nimmt man $1\frac{3}{4}$ Theile geschmolzenes Kali. Man erhält gewöhnlich eine reichere Ausbeute von Metall, wenn man sich weiter Flintenläufe bedient, als wenn schmälere angewandt werden.

Folgendes ist die Erklärung dieser Operation: Sobald das Kalihydrat aufs Eisen fällt, wird ein Theil des Kalis mit dem ganzen Wassergehalt zugleich zersetzt, und das entweichende flüchtige Kalium kann nicht mehr der zerlegenden Kraft des Eisens entgegenwirken. Das neugebildete Eisenoxydul verbindet sich mit dem anderen Theile des Kalis zu einem Körper, auf welchen das Eisen keine Wirkung mehr hat, und worin das Eisenoxydul die Stelle des entwichenen Wassers vertritt. Dadurch erhält man bei dieser Operation nicht so viel Kalium, als man Recht hätte, vom Metallgehalt des Kalis zu erwarten. Wenn das Kali zu diesem Versuche nicht so wasserfrei ist, als es werden kann, so wird die zur Sättigung des Kalis gehörige Menge Eisens auf Kosten des Was-

sers oxydirt, und es kann keine Reduction vor sich gehen.

Noch eine andere Methode ist vom Franzosen Curaudeau erfunden. Man legt in einen Pistolenlauf gewöhnliches basisches kohlensaures Kali, mit Kohlenpulver und ein wenig Oehl vermischt, oder das kohlenhaltige Alkali, welches beim Verbrennen von Weinstein erhalten wird, beschlägt den Pistolenlauf und erhitzt ihn in einer Schmiedeesse, bis sich keine blaue Flamme in der Oeffnung zeigt, wenn ein angezündetes Hölzchen dahin geführt wird. Man vermehrt dann die Hitze bis zum völligen Weiſsglühen. Man führt nun polirte Eisencylinder, welche beinahe den ganzen Pistolenlauf ausfüllen, in denselben bis zum Abstande von ein Paar Linien vom Alkali; diese werden nach einigen Augenblicken herausgezogen, und man findet darauf condensirtes Kalium. Es wird in ein Gefäſs mit destillirtem Petroleum behutsam hineingeschabt, worin es nachher zusammengeschmolzen wird. Das auf diese Art erhaltene Kalium ist an Quantität sehr geringe, und enthält Kohle; aber die Operation ist leichter zu bewerkstelligen als die vorhergehende. Die Kohle im Alkali reducirt zuerst die Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das rückständige der Kohle reducirt bei einer erhöhten Hitze das jetzt caustische Kali zu Kalium. Ist der Flintenlauf offen, so verbrennt dieses über der Masse zu Kali; aber wenn der kalte Eisencylinder eingeführt wird, werden die Dämpfe abgekühlt und auf diesem im metallischen Zustande condensirt, bis daſs er heiſs zu werden anfängt, in welchem Falle man ihn gegen einen anderen vertauschen muſs.

Kalium ähnelt, dem Ansehen nach, dem Quecksilber. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es mehr flüssig und bei + 55° völlig flieſsend, und mehrere kleine Kugeln gehen in eine zusammen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber; beim Gefrierpunkt ist es spröde und hat einen krystallinischen Bruch. Bei einer Temperatur, die dem Rothglühen nahe kommt, wird es verflüchtigt und condensirt sich wieder

unverändert in Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Sein eigenthümliches Gewicht, in seiner reinsten Form, ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird Kalium allmählig ohne Flamme oxydirt, und in Kali umgewandelt. Wird es in einer zu seiner Verflüchtigung hinreichenden Temperatur erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit äuſserst heftigem Feuer. Es wird auch vom elektrischen Funken angezündet. Es hat von allen bekannten Körpern die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wir kennen drei Oxydations-Stufen des Kaliums.

1) Das Suboxyd wird gebildet, wenn Kalium mit nicht hinreichendem Zufluſs von Sauerstoff verbrennt, oder wenn Kalium und Kali, bei einer Temperatur, die nicht + 200° übersteigt, zusammengeschmolzen werden. Deshalb wird Glas, bei einer höheren Temperatur, von Kalium aufgelöst, und damit zu einem gemischten Oxydul von Kalium und Silicium verwandelt. Das Suboxyd ist grauroth, während es noch warm ist; aber es wird nach der Abkühlung grau. Bis zum Glühen in der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt; und mit Wasser angefeuchtet, wird es in Alkali verändert. Erhitzt man es in luftleeren Gefäſsen von Platin oder Eisen bis zum Weiſsglühen, so erhält man Kalium, welches verflüchtigt wird, und Kali, welches im Gefäſs zurückbleibt. Man hat Ursach zu vermuthen, daſs das Kalium im Oxydul die halbe Quantität des sich im Kali befindlichen Sauerstoffs aufnimmt.

2) Das Alkali, Kali, entsteht, wenn Kalium mit der nöthigen Quantität Sauerstoff in der Luft verbrennt, wobei es eine weiſse, solide Masse bildet, die wasserfreies Kali ist, welches, so viel wir bisher wissen, auf keine andere Art erhalten werden kann. Es schmilzt im Glühen. Es verbindet sich mit Wasser mit der äuſsersten Heftigkeit, und wenn sie in richtigen Verhältnissen mit einander zusammenkommen, geräth die Masse in Glühung. Wenn die Luft, worin Kalium oxydirt wird, feucht ist, oder wenn das Metall vom Wasser berührt wird, bildet sich

Kalihydrat. Wenn Kalium vom Wasser befeuchtet wird, entzündet es sich mit Heftigkeit; dieses geschieht ebenfalls, wenn es auf Eis gelegt wird. Legt man es auf Wasser, so wird es unaufhörlich unter einem zischenden Verbrennen umhergeführt, bis alles verzehrt ist.

3) Das Superoxyd wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenen salzsauren Kali, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt wird, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt werden würde. Nach Davy wird das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, obgleich man es nicht auf diese Weise so rein erhält; denn ein Ueberschuſs von Kalium macht es kalihaltig, und Salpeter giebt einen Hinterhalt von Stickstoffoxyd. Das Kalium-Superoxyd ist gelb von Farbe; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit gröſserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, ehe sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt, und viel Wasser gebildet. Schwefelichte Säure und Stickstoffoxydul, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, verjagt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd; es entwickelt Sauerstoffgas, und das Kalihydrat wird in Wasser aufgelöst. Es bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff in der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, daſs das Kalihydrat nach strengem Schmelzen oft mit starkem Aufbrausen in Wasser aufgelöst wird; das Entweichende ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oehle übergossen, giebt das Superoxyd eine weiſse, pflasterähnliche Masse. Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf.

Kalium hat zum Sauerstoff eine so wirksame Verwandtschaft, daſs es schwer aufbewahrt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Es reducirt bei einer erhöhten Temperatur alle bekannten Körper, auſser das Superoxydul der Salzsäure, welches auch der Meinung, daſs dieses ein einfacher Körper sei, viele Unterstützung giebt. Die gewöhnliche Art, Kalium zu verwahren, ist, es in Flaschen mit destillirtem Petroleum einzulegen. Es dürfte vielleicht am besten sein, es in kleinen gläsernen Kugeln zu verwahren, die sich in einer feinen Spitze schlieſsen und welche auf die Art mit Wasserstoffgas angefüllt werden, daſs die Luft durch Hitze ausgejagt wird, damit die Kugel sich während des Abkühlens mit Wasserstoffgas anfüllen möchte, welches nachher wieder durch Hitze vertrieben wird, worauf man die offene Spitze geschmolzenes Kalium einsaugen läſst. Wenn die Kugel nichts mehr einsaugt, wird die Spitze zugeblasen. — Diese Kugeln haben den Vortheil, daſs keine Oxydation darin statt finden kann, welche immer, obgleich langsam, im Petroleum geschieht, und daſs man für jedes einzelne Experiment, welches gemacht werden soll, eine Kugel anwenden kann, ohne daſs die übrigen Quantitäten durch den Zutritt der atmosphärischen Luft leiden können, was nothwendig geschehen muſs, wenn man eine gröſsere Quantität in einem einzigen Gefäſse aufbewahrt. Die Verwahrung in Petroleum hat die Unbequemlichkeit, daſs es schwer hält, das Kalium vom Oehl zu befreien. Das Metall hält sich aber sehr gut darin. Ich habe Stücke, die seit 8 Jahren darin liegen. Das Oehl verdickt sich und macht mit dem Kali, welches vom Sauerstoff der Luft (wenn die Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird) sich bildet, eine braune, seifenartige Masse, die das Metall umgiebt.

Kalium verdampft, ehe es zu kochen anfängt. Wenn es zum Kochen gekommen ist, sieht man die Gefäſse mit einer grünlichen Gasart angefüllt, wobei das Metall überdestillirt. Wird es in Wasserstoffgas erhitzt, so nimmt dieses an Volumen ab, das Gas erhält die Eigenschaft, sich in der Luft zu entzünden, so lange es noch warm

ist; aber nach der Abkühlung hat sich wieder Kalium condensirt, und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht mit dem Wasserstoffgas chemisch verbunden zu sein, wie verschiedene Chemiker zu glauben scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, dafs Kalium, bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, welche nicht bis zur Glühhitze gehen darf, Wasserstoffgas absorbirt und sich dann in eine graue, pulverförmige Masse verwandelt, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen läfst, während das Kalium amalgamirt wird, und welche, in Wasser oxydirt, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas giebt als Kalium, das keinen Wasserstoff absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in der Luft als in Sauerstoffgas, sogar bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Sementini behauptet, dafs das Wasserstoffgas, welches bei der Bereitung von Kalium erhalten wird, Kalium enthalten soll, auch nachdem sich das Metall nach einigen Stunden abgesetzt hat. Dieses Gas soll, wenn es verbrannt wird, ein alkalisches Wasser geben.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Das Schwefelkalium wurde ehemals *Hepar sulphuris* genannt, und man sah es als eine Verbindung von Kali mit Schwefel an. Das Schwefelkalium löst sich in allen Stufen von Schwefelung leicht in Wasser auf. Berthollet zeigte zuerst, dafs diese Auflösung schwefelsaures Kali enthält, und glaubte, dafs das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt wird, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydirt, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bildet. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817

die Vermuthung äufserte, dafs, bei der Bildung von Hepar, der Schwefel einen Theil des Kalis reducirt, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbindet. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden.

Das Schwefelkalium kann auf mehrere Arten hervorgebracht werden, und jede Methode kann eine eigene Schwefelungsstufe hervorbringen. — Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmilzt, so entsteht eine grofse Hitze, und je nachdem diese intensiv geworden ist, hat man in der Verbindung weniger Schwefel, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint. — Das Kalium kann sich nach sehr vielen Verhältnissen mit dem Schwefel verbinden. Man kennt deren sieben. Da wir für so viele Schwefelungsstufen keine bestimmte Nomenclatur besitzen, mufs ich sie als erstes, zweites etc. Schwefelkalium von einander unterscheiden.

Erstes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, wenn schwefelsaures Kali in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läfst, gelinde geglüht wird. Es entbindet sich Wasser, das Salz wird erst roth, und fliefst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, ist sowohl die Säure als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Haut von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Man sieht daraus, dafs die Selbstentzündlichkeit des Hombergischen Pyrophors nicht, wie man sonst geglaubt hat, dem Schwefelkalium zugeschrieben werden kann. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerfliefst zu einer gelblichen Flüssigkeit. In Wasser wird es ohne Farbe aufgelöst. Von den Säuren wird

es sowohl in fester, als in flüssiger Form zerlegt, indem Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, ohne daſs Schwefel dabei überschüssig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers und der Säure, und der dabei frei gewordene Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man selten dieses Schwefelkalium von einer so vollkommenen Reinheit, daſs nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden werden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kalis sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung dieses so zubereiteten Schwefelkaliums, enthält keine Spur von Schwefelsäure, und giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure sowohl als dem des Kalis entspricht, wodurch klar wird, daſs es kein geschwefeltes Kali ist, und daſs die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundenen Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem gröſsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle. Ich werde davon unten ein Mehreres erwähnen.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Hydrothionkali, in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis daſs die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im Vacuo zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Hydrothionsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine geistige Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Theile gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäfse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Austreiben des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliefst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau hinlänglich ist, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit Kali auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Kalis in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so wird ein Theil von jenem unzerlegt und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so dafs sich dieses sowohl mit kohlensaurem als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läfst. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weifsglühen, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kali, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dafs gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und wenn man den Versuch in metallenen Gefäfsen anstellen sollte, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird, wie ich unten zeigen werde. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kalium in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr angenehmen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Während seiner Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Wasser abgesetzt, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Es ist daher klar, daſs diese Verbindung eine bestimmte sein muſs, weil sonst aller Schwefel des zersetzten Gases sich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieses Schwefelkalium aber eine selbstständige Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei verschiedenen, z. B. vom ersten und fünften, in einem solchen Verhältniſs, daſs dieses 10mal so viel Schwefel als jenes enthält (wir werden auch dergleichen bei anderen Metallen kennen lernen), muſs ich ganz dahin gestellt sein lassen.

Fünftes Schwefelkalium. Dieses wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlensaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagen des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daſs alles damit gemischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeuſseren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel davon abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste. Uebrigens gilt davon, was ich schon vom vierten gesagt habe, daſs es eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen sein kann.

Siebentes Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile basisches kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung braucht nur die Hitze des schmelzenden Schwefels. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberschuſs zu, so wird dieser nach beendigter Verbindung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche *Hepar sulphuris* dar. 100 Theile reines basisches kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäſsen zu schmelzen, bis daſs der Ueberschuſs von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung läſst sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenu man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen läſst, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name *Hepar*, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiſs gefärbt, indem es durch Oxydirung, wie ich unten zeigen werde, zerlegt wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff und scheiden einen weiſsen Schwefel (*sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefel-

kalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Salzsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich der öhlähnliche, im Maximum geschwefelte Wasserstoff, dessen ich schon im ersten Theil gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuſs von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzeneimittel angewandt.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen der Schwefel sich wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbindet, und auf diese Weise sich in Verbindung mit dem Kali erhält. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren im ersten Theil angeführt, daſs unsere Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt im Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Fall müſsten wir wohl annehmen, daſs es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren giebt, wie das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronagative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff, zusammengesetzt wären. Alle dergleichen verwickelte Erklärungen vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung

annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, daſs das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, daſs sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Das Schwefelkalium kann auch durch Einwirkung von Kalihydrat, und durch Schmelzen oder Kochen mit Schwefel, hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmelzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weiſsen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuſs von Kali gröſser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, daſs hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und daſs der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein schwefelwasserstoffsaures Kali entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farbenlos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschwefelichtsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, daſs ein schwefelichtsaures Salz bei der Bildung von Schwefelkalium nie entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer caustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun eine Mischung von unterschwefelichtsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali, nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe,

aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalium im Maximum (das siebente); $\frac{3}{4}$ des Kalis sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{4}$ davon hat sich mit einer Menge unterschwefelichter Säure verbunden, die 3mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalinm in ein flaches Gefäſs ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluſs der Luft, die einen Theil des Kaliums in unterschwefelichtsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäſse, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluſs der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das Schwefelkalium im Maximum, ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt, trübt sich und läſst Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefelichtsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die anderen lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschwefelichtsaures Kali; in dem Augenblick aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschwefelichtsaure Kali zu schwefelichtsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali, wobei die Flüssigkeit sich immer neutral erhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältniſs des

des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschweflichtsaures Kali in weifsen Krystallen ab, bis dafs endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so angeschwängert ist, dafs er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Verbindungen des ersten Schwefelkaliums mit geschwefelten elektronegativen Körpern. Ich habe schon vorher angeführt, dafs die ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle sich mit den geschwefelten elektronegativen Stoffen verbinden, indem jene sich gegen diese wie oxydirte Basen gegen Sauerstoffsäuren verhalten. Das Schwefelkalium übertrifft alle andere elektropositive Schwefelmetalle, sowohl in Verwandtschaft als in der gröfseren Zahl von in Wasser auflöslichen Verbindungen, die es hervorbringt. Es giebt folgende Methoden, diese Verbindungen hervorzubringen: *a)* Das erste Schwefelkalium wird in Wasser aufgelöst und mit dem elektronegativen Schwefelmetall digerirt, welches gewöhnlich in sehr kurzer Zeit aufgelöst wird. *b)* Die Verbindung des ersten Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff (das sogenannte Hydrothionkali), wovon unten die Rede sein soll, wird mit dem Schwefelmetall in Berührung gebracht. Schwefelwasserstoffgas wird zuweilen mit der gröfsten Heftigkeit entbunden, und das elektronegative Schwefelmetall nimmt die Stelle des Schwefelwasserstoffs ein. *c)* Auflösung des elektronegativen Schwefelmetalls in kaustischer Kalilauge, wobei sich das elektropositive Radikal auf Kosten eines Theiles des Kali's oxydirt, indem das hergestellte Kalium sich mit dem Schwefel verbindet und das so dargestellte Schwefelkalium sich mit einer unzersetzten Quantität des elektronegativen Schwefelmetalls verbindet. So z. B. wenn Schwefelzinn im Maximum von

kaustischem Kali aufgelöst wird, so oxydirt sich das Zinn auf Kosten eines Theiles des Kali's, mit welchem es seinen Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht. Das Zinnoxyd verbindet sich mit dem Kali, und das Schwefelkalium sättigt sich mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelzinn. In allen diesen Fällen ist es nur das Radikal des Schwefelmetalls, und nicht der Schwefel, der das Kali reducirt und sich mit dessen Sauerstoff verbindet. *d)* Wenn ein Hydrothionalkali mit einer Metallsäure oder einem elektronegativen Metalloxyde in Berührung kommt. Der Schwefelwasserstoff verwandelt dann das Metalloxyd in Schwefelmetall, welches sich mit dem vom Schwefelwasserstoff getrennten Schwefelkalium verbindet. Da aber bei dieser Gelegenheit der Schwefelwasserstoff weniger Schwefelmetall, in den meisten Fällen, zu bilden vermag, als zur Sättigung des Schwefelkaliums erforderlich ist, so wird zugleich ein Theil des letzteren vom Metalloxyde zersetzt, wodurch Alkali in der Flüssigkeit frei wird. Dieses bemerkt man aber selten, weil das freie Alkali von dem elektronegativen Metalloxyde gesättigt wird, wenn dieses in Ueberschuſs gegenwärtig ist. Bei Hydrothionammoniak und Arseniksäure oder nassem Zinnoxyd, ist es aber sehr leicht zu bemerken, weil das freie Ammoniak von diesen Oxyden nur sehr wenig aufzunehmen im Stande ist. Man bedient sich dessen in der analytischen Chemie sehr oft, um elektronegative Metalloxyde von elektropositiven zu scheiden, indem das Hydrothionalkali jene auflöset, und diese in Form von Schwefelmetallen unaufgelöst zurückläſst. *e)* Schmelzung des elektronegativen Schwefelmetalls mit wasserfreiem kohlensauren Kali. Das elektronegative Metall vertauscht seinen Schwefel mit dem Sauerstoff von einem Theile des Kali's, und das so entstandene Schwefelkalium verbindet sich mit dem Ueberschusse des elektronegativen Schwefelmetalls; die Kohlensäure entweicht in Gasform. Die geschmolzene Masse ist ein Gemenge der beiden salzähnlichen Verbindungen, sowohl des oxydirten Kaliums mit dem oxydirten Metalle, als des geschwefelten Kaliums mit dem geschwefelten Metall.

Man löst das Gemenge nachher in Wasser auf. — Die Verbindungen des Schwefelkaliums mit den elektronegativen Schwefelmetallen sind nur wenig untersucht; ich werde jedoch die bis jetzt bekannten, jede bei ihrem Metall, beschreiben. Hier will ich nur die Verbindungen des Schwefelkaliums mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff beschreiben.

Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung wurde ehemals Hydrothionkali, hydrothionsaures Kali und schwefelwasserstoffsaures Kali genannt. Sie kann sowohl auf dem trockenen als auf dem nassen Wege bereitet werden. Auf dem trockenen Wege wird sie erhalten, wenn metallisches Kalium in überschüssigem Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird. Das Metall verbrennt, nach Gay-Lussacs und Thénards Versuchen, mit einem lebhaften Feuer; ein Theil des Schwefelwasserstoffgases wird zerlegt und dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt, indem ein anderer Theil unzerlegt mit dem Schwefelkalium verbunden wird. Auf eine noch wohlfeilere Art wird es folgendermaſsen bereitet. Wasserfreies basisches kohlensaures Kali wird in eine tubulirte Retorte gelegt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Retorte geleitet. Wenn die atmosphärische Luft vom Schwefelwasserstoffgase herausgetrieben ist, erhitzt man die Retorte, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird vom durchströmenden Gas zersetzt, die Masse wird schwarz und kommt ins Kochen, welches so lange fortfährt, als noch ein Theil kohlensaures Kali unzersetzt ist. Man fährt so lange fort, die Masse im Schwefelwasserstoffgase zu erhitzen, als noch etwas Wasser dem entweichenden Gase folgt, oder so lange als das Kochen anhält. Man läſst dann das Gas fortwährend durchströmen, bis daſs der Apparat kalt geworden ist. Die erhaltene Verbindung, die im geschmolzenen Zustande schwarz erschien, wird nach dem Erkalten weiſs oder schwach gelblich (welches letztere eine Folge der Einwirkung der Luft ist), krystallinisch und einem Salze ganz ähnlich. Sie enthält aber keinen Sauerstoff, sondern besteht aus Schwefelkalium mit

Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältniſs verbunden, daſs beide gleich viel Schwefel enthalten.

Auf nassem Wege bereitet man diese Verbindung folgendermaſsen. In eine tubulirte Retorte gieſst man eine Auflösung von reinem, kohlensäurefreiem Kalihydrat. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strom von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Nun vertauscht man wieder das Schwefelwasserstoffgas mit reinem Wasserstoffgas und dampft, während des Durchströmens des Wasserstoffgases, sowohl das überschüssige Wasserstoffgas als das Wasser ab, bis daſs die rückständige Auflösung die Consistenz eines Syrups erhalten hat. Man verschlieſst die mit Wasserstoffgas angefüllte Retorte, und läſst sie langsam erkalten. War die Luft vollkommen ausgeschlossen, so ist die Flüssigkeit ganz ungefärbt; hat die Luft aber Zugang gehabt, so enthält sie eine kleine Menge des zweiten Schwefelkaliums, wodurch sie blaſsgelb erscheint. Die reine Verbindung schieſst in groſsen, ungefärbten, 4 oder 6 seitigen Prismen mit 4 oder 6 seitiger Zuspitzung an. Sie hat einen scharfen, alkalischen, bittern Geschmack; wird in der Luft feucht und in eine syrupsdicke Flüssigkeit verwandelt, von welcher die meisten Körper grün gefärbt werden, doch verschwindet diese Farbe nach einer Weile wieder. Sie löst sich leicht in Alkohol. Säuren und pulverförmige elektronegative Schwefelmetalle treiben das Schwefelwasserstoffgas mit Brausen davon aus. Auch gepulverter Schwefel treibt nach und nach aus einer concentrirten Auflösung den Schwefelwasserstoff weg, und das Schwefelkalium wird im Maximum geschwefelt. Nach Thénards Versuchen treibt in der Wärme der Schwefel den Schwefelwasserstoff in Gasform aus; aber umgekehrt, wird in einer verdünnten, kalten Auflösung des Schwefelkaliums im Maximum, der Schwefel wenigstens zum Theil niedergeschlagen, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird. — Schlieſslich muſs ich bemerken, daſs diejenigen, welche eine Verbindung des un-

zerlegten Kali's mit Schwefelwasserstoff vorzugsweise annehmen, auch zwei hydrothionsaure Salze annehmen müssen; ein neutrales, welches erhalten wird, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, wodurch dessen Schwefel, durch die Oxydation des Kaliums, zu Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diese Verbindung muſs dann für neutral gelten, indem die hier beschriebene, aus welcher Säuren noch einmal so viel Schwefelwasserstoff entbinden, als sauer angesehen werden muſs.

Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff. Diese Verbindung wird nur auf dem nassen Wege erhalten, indem das erste Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und mit Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst sich auf, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach dunkelgelb. Die Auflösung zersetzt sich sehr geschwind in der Luft; es wird kohlensaures Kali, und im Maximum geschwefeltes Kalium gebildet. Wird Schwefelkohlenstoff mit kaustischem Kali in verschlossenen Gefäſsen lange digerirt, so erhält man die nämliche Verbindung. Ein Theil des Kohlenstoffs reducirt Kali, es wird kohlensaures Kali und Schwefelkalium gebildet, und dieses löst den Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung hat eine dunklere Farbe als das Schwefelkalium, und Säuren schlagen daraus ein weiches Magma nieder, das nach Schwefelkohlenstoff riecht. Versucht man Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali zu leiten, so wird es zersetzt, und man erhält das dritte Schwefelkalium mit Kohle vermischt. Das Schwefelkalium löst sich in Wasser auf, und die ausgeschiedene Kohle kann durch Filtriren abgeschieden werden.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsteinsaures Kali mit dem fein vertheilten Metall genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel eine oder ein Paar Stunden einer strengen Hitze, von einem Blasebalge unterstützt, ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure werden zu wollen, desto besser gelingt der Versuch, und die Verbin-

dung ist mehr feuerfest, als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimonium, darnach mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgama, welches $1\frac{1}{2}$ Theile Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgama ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Quantität des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, ist das Amalgama flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bilden sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgama viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgama von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Wasserstoffgas ist dabei geruchlos; aber wird eine Säure oder Salmiak zugesetzt, so erhält es einen ähnlichen Geruch, als wenn Zink in Säuren aufgelöst wird. Das Amalgama von Kalium löst alle Metalle auf, sogar Eisen und Platina, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden.

2. Natrium *(Sodium)*.

Die Methoden, nach welchen Natrium aus Natron bereitet wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kali vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht

durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist dennoch auch hier die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, daſs, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit einigen wenigen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium daraus, dadurch, daſs das Metall in einem offenen Gefäſse mit rectificirtem Terpenthin öloder Petroleum übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium im geschmeidigen Zustande allein zurückläſst.

Das Natrium ist weiſs, und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läſst sich mit der gröſsten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15° zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es der Glühung nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper. Es hat, so wie Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen.

1) Das Suboxyd wird auf dieselbe Weise wie das von Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es bloſs die Hälfte so viel Sauerstoff, wie das Alkali.

2) Das Alkali wird gebildet, wenn das Metall bei einer nicht sehr hohen Temperatur der Einwirkung des trockenen Sauerstoffgases ausgesetzt wird. Um das Metall völlig zu oxydiren, muſs es vorher zu einer dünnen Scheibe ausgebreitet sein. Wasserfreies Natron verhält sich übrigens wie wasserfreies Kali.

3) Das Superoxyd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem salzsauren Natron bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Natrium ist darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Alkali verbunden.

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen, verhält sich Natrium eben so wie das Kalium. Es wird in gröſserer Quantität als jenes vom Quecksilber aufgenommen. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium, ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiſs und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium, schwimmt auf rectificirter Naphtha. Bei der Bereitung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, da das in Terpenthinöl gelegte Metallgemenge geschmeidig wird, und schlieſst es sogleich in verschlossenen Gefäſsen unter Naphtha ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus kaustischem Lithion erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es läſst sich nur langsam mit Quecksilber zum Amalgama bringen, wenn dieses als negativer Leiter ange-

wandt wird; und es ist noch nicht versucht, ob es auf die nämliche Weise wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen, erhalten werden kann. Wie es sich zu Schwefel und Phosphor verhält, ist nicht untersucht worden.

4. Ammonium.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt hatte, wobei er fand, dafs sie Sauerstoff enthielten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich gefunden zu haben, dafs, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, dafs wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Gelegenheit nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und dafs das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in der Gesellschaft des Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als dafs diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann diese Methode auch fürs Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung uns mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig zu sein schien, und wir fanden unsere Vermuthung, dafs sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Man legt ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, und führt darin einen Drath von

Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesetzt wird, daſs er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloſs der +drath Gas, aber bald fangen Gasblasen an, sich auch vom Quecksilber zu entwickeln; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweiſse Farbe, und wird zu einem 5 bis 6 mal gröſseren Volumen erweitert. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgama verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statt habende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muſs also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die mit einem Drathe von Platin mit dem negativen Pol der Säule verbunden wird, während daſs man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren, so schwillt die Quecksilberkugel dermaſsen, daſs sie allmählig die ganze Grube füllt und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art dieses Amalgama in groſser Quantität trocken erhalten.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist, so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkelen, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis daſs es eine

solche Leichtigkeit erhält, daſs es sich vom Drathe losreiſst und an die Oberfläche sich erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurückläſst, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volumens des Amalgama hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgama reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines wasserhaltigen Ammoniaksalzes gemischt und erwärmt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In geschlossenen Gefäſsen kann man dann ein Amalgama erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, daſs es auf der Flüssigkeit schwimmt.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Körper als Quecksilber darzustellen; und das Amalgama, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, daſs keine Versuche damit vorgenommen werden können. Die Ursache dieser schnellen Zersetzung scheint darin zu bestehen, daſs das erweiterte Amalgama von einer zur Bildung des Alkali's hinreichenden Quantität Wasser durchdrungen wird, welches, nachdem die Wirkung der Elektricität aufgehört hat, vom Ammonium zersetzt wird. Daraus läſst es zich erklären, warum dieses Amalgama, in trockene atmosphärische Luft geschüttet, sowohl Wasserstoffgas als Ammoniakgas giebt, und warum es im Aether, Petroleum und dem Superoxydul der Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Amalgama, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgama erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäſs gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufgehoben werden, weil alles darin befindliche Wasser vom Kalium ist zersetzt worden.

Wir kennen also bisher Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber als Amalgama. Wenn dieses Amalgama gesättigt ist, hat es eine bleigraue Farbe, ist krystal-

linisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweiſs, nicht flüssig, und kann geformt werden; krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Oxydation zu Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen betragen soll, welchen das Amalgama verliert, wenn das Alkali wiederhergestellt wird. Davy fand, daſs es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac im Gegentheil geben an, daſs sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{7}{10000}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt.

Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, daſs, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Kalium das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weiſsen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weiſse Farbe geht ins Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während daſs die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterflieſst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis daſs alles Kalium verschwunden ist, so findet man, daſs das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil dermaſsen zerlegt hat, daſs eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Kalium aus dem Wasser entbunden haben sollte. Davy behauptet jedoch, daſs bei den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber angestellt hat, sich

bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{25}$ weniger Wasserstoff entwickelt, als beim Zerlegen des Wassers. Er fand, daſs 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie im Gegentheil aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften. Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafrasöl, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade als + 100°, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickstoffgas. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelnden Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muſs eben so viel Wasserstoffgas in Wasser entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaſsung hegen können, daſs bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kali nicht mit Ammoniak ist gesättigt worden, dadurch, daſs der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Est ist noch nicht möglich zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man seine Zusammensetzung ansehen soll; aber es erhellt aus Davy's Versuchen, daſs er den Stickstoff des Ammoniaks mit $\frac{2}{3}$ des sich in diesem Alkali befindlichen Wasserstoffs enthält: denn 16 Cubikzoll Ammoniakgas können bei ihrer Zersetzung 24 Cubikzoll Wasserstoffgas hervorbringen, wovon 8 Cubikzoll $\frac{1}{3}$ ausmachen. Daſs in Davy's Versuchen $8\frac{1}{8}$ Zoll erhalten wurden, kann sehr wohl ein durch nicht vorhergesehene Umstände veranlaſster Beobachtungsfehler sein. Gay-Lussac und Thénard sehen diesen Körper als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak an, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren

Versuchen zu folgen, daſs dieselbe Quantität Kalium immer die nämliche Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber daſs sie verschiedene Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist allenfalls einleuchtend, daſs das darin enthaltene Kali, während seiner Oxydation in Wasser gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickelt haben muſs, die nöthig ist, um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wiederherzustellen. An der Luft zerflieſst er langsam und mit Aufbrausen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch gemacht wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser macht das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, zündet sich in der Luft an, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet giebt er Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac sehen den Verlauf dieser Operation, wie folget, an. Die Verbindung des Ammoniaks mit Kalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; aber der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Sauerstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet Stickstoffkalium. In diesem Fall ist das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden, als es nöthig ist, um die zur Sättigung des Alkali's erforderliche Salpetersäure zu bilden.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er liefs eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und erhielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, dafs Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, dafs wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weifsglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weifsglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickstoffgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine grofse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzerstört wieder, wobei Kalium den Sauerstoff entläfst und sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Ich mufs jedoch hinzufügen, dafs Davy in späteren Schriften selbst auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dafs er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt hat.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären, die ich im Vorhergehenden schon beim Alkali Ammoniak angeführt habe. Wir haben gesehen, dafs die feuerfesten Alkalien gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dafs dieses Amalgama leicht ist, dafs es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält, u. s. w. Die Analogie führt also

geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniakamalgama, daſs es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite eingesogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgama sich verbindet. Uebrigens, welche Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben möchte, so muſs jedoch ein jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht, wie wir es im Anfange, da diese Erscheinungen zuerst bekannt wurden, zu vermuthen Ursache zu haben glaubten, dieselben Grundstoffe enthalten; so muſs das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilen sich die Erklärungen in zwei entgegengesetzte. 1) Ich habe geglaubt, daſs der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein von Wasserstoff und dem muthmaſslichen Radikal des Stickstoffs, Nitricum, zusammengesetztes Metall sein sollte, und daſs, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so daſs, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrichten Säure, besonders in ihren basischen Salzen. Ich habe schon im ersten Theil, beim Stickstoff, beim Ammoniak und bei der Salpetersäure, diese Berechnungen erwähnt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, daſs die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidende Beweise sind; und bisher ist es auf keine

Weise

Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, daſs wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet; und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne das Factum selbst zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern verändert werden müssen, daſs bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und daſs der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac lieſsen eine Quantität des Amalgama, das man erhält, wenn Kaliumamalgama Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10 : 4 verhielten. Dieses relative Verhältniſs dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumtheile Ammoniak 15 Volumtheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältniſs wie 10 : 5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickstoffgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, daſs das Ammonium Amalgama Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des

Ammoniums im Quecksilber so geringe wäre, daſs eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es zum Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muſs. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden können, ohne Zweifel mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muſs, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, so kann 1) Kalium sich mit Stickstoff in dem graphitähnlichen Körper verbinden, aber es wird dann schwer sein, die Ursache der groſsen Entzündbarkeit des Stickstoffkaliums, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einzusehen; 2) in der olivengrünen Masse, mit einem Körper, der aus 1 Theil Stickstoffgas und 2 Theilen Wasserstoffgas besteht; und 3) kann sich 1 Theil Stickstoffgas mit 4 Theilen Wasserstoffgas verbinden und das Metall darstellen, womit das Quecksilber in dem Ammonium-Amalgama verbunden ist. — Nachdem ich nun das Unsichere in unseren Kenntnissen hievon dargestellt habe, muſs ich zukünftigen Forschungen ihr weiteres Ausmitteln überlassen.

Schwefel-Ammonium. Nachdem was wir nun gesehen haben, kann das Ammoniak mit noch mehr Wasserstoff Ammonium bilden, und ich habe schon bei den wasserstoffsauren Salzen angeführt, daſs eine Wasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak verbindet, gerade die Menge Wasserstoff enthält, welche zur Metallisation des Ammoniaks erforderlich ist. Daher, wenn Ammoniakgas sich mit Schwefelwasserstoffgas verbindet, können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also ein Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium läſst sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit salzsaurem Ammoniak mischt und destillirt. Nur muſs man darauf sehen, die Kalihepar nicht

im Ueberschuſs zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Salmiaks und des Schwefelkaliums, verbindet sich, ganz einfach, das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel nach der einen Theorie, oder nach der andern oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Krystallwassers des salzsauren Ammoniaks, dessen Wasserstoff genau hinlänglich ist, das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums, sind alle im Wasser und im Alkohol auflöslich. Man kann einige unter ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Schwefel wird von Ammoniakgas nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Läſst man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil von dem Ammoniak zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und Stickstoffgas wird entbunden. Läſst man dann die Dämpfe in eine stark erkaltete Vorlage treten, so schieſsen darin groſse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch Schwefel als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das im Maximum geschwefelte Ammonium, welches man bekommt,

wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine öläbnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich weil dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen geschwefelten Körpern.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoff (Hydrothion-Ammoniak). Diese Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Maaſse von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so condensiren sie sich gänzlich und setzen sich, nach Thénards Angabe, auf den Wänden des Gefäſses in Form von dünnen, durchsichtigen, farbenlosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupfropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur anderen sublimiren, je nachdem das Glas von ungleich warmen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassen Wege bereitet man das Hydrothion-Ammoniak gewöhnlich zur chemischen Anwendung, nach den nämlichen Vorschriften, die ich beim Hydrothionkali gegeben habe. Es ist ein vorzüglich gutes Reagens und wird bei chemischen Analysen viel angewendet, wobei man aber darauf sehen muſs, daſs es mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt ist, und daſs es nicht dadurch, daſs man es zu lange in halb gefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt, in unterschweflichtsaures Ammoniak übergeht. Sobald es Schwefel abzusetzen angefangen hat, ist es als Reagens ganz untauglich. Daſs es aber eine gelbe Farbe von etwas eingemengtem 2ten Schwefelammonium hat, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, ist von keinem schädlichen Einfluſs. Es wird auch in der Medicin gebraucht.

Schwefel-Ammoniak mit Schwefel-Kohlenstoff. Das Ammoniak kann sich als Salzbase mit dem Schwefelkohlenstoff verbinden, wenn man diesen mit trockenem Ammoniakgas in Berührung bringt. Die Verbindung geschieht sehr langsam und bildet eine strohgelbe, feste Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigt und in dem Gefäſse, worin sie bereitet worden, sich unverändert sublimiren läſst. Kommt sie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung, so färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, und nach einer Weile citronengelb. Die pomeranzengelbe Farbe gehört der Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, und entsteht, indem auf Kosten des hinzutretenden Wassers Kohlenstoff sich oxydirt und kohlensaures Ammoniak nebst metallischem Ammonium sich bildet, welches sich dann mit dem vom Kohlenstoff verlassenen Schwefel verbindet und den noch unzersetzten Schwefelkohlenstoff aufnimmt. Die zweite Farbenveränderung rührt von der Einwirkung der Luft her, welche den Schwefelkohlenstoff zersetzt und eine neue Quantität kohlensaures Ammoniak und zugleich eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums hervorbringt. Auch durch Auflösung von Schwefelkohlenstoff in sehr concentrirtem kaustischen Ammoniak, kann man diese Verbindung erhalten. Die Auflösung geschieht langsam, muſs in verschlossenen Gefäſsen geschehen und durch Wärme unterstützt werden.

5. Barium.

Um dieses zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man die ätzende Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Aus den Ursachen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, muſs die elektrische Batterie eine gröſsere Anzahl Scheiben und eine gröſsere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäſsen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber

verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil dann das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt dadurch geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit seinem Suboxyde und dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure nieder, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es läſst sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein. Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich:

a) Die Baryterde, welche man rein erhält, sowohl wenn das Metall in trockener Luft oxydirt, als wenn salpetersaurer Baryt in einer Retorte von ächtem Porzellan gebrannt wird.

b) Das Superoxyd, wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende Baryterde in einer Porzellan-Röhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muſs das Sauerstoffgas über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen. Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe. Zu Pulver gebracht und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Durch seine

Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure, z. B. Salzsäure, mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure; das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiefst man das Hydrat des Oxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salzsaurem Manganoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Barytsuperoxyd glühen, ohne dafs es zersetzt wird; aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäfsen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs eingiefst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben. Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden, sind von Thénard entdeckt, und er fand, dafs Barium in jenem mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde.

Schwefel-Barium kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a)* Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absorbirt werden. Die heifse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines, erstes Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b)* Man mischt Schwefel mit

kaustischer Baryterde und erhitzt die Mischung zum Glühen in einer Retorte, und *c)* man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit Kohlenpulver und glüht die Mischung in einem bedeckten Tiegel. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schiefst aus der gesättigten Auflösung in weifsen Krystallen an. Diese sind das erste Schwefelbarium. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht studirt worden. Kocht man das erste Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Schwefelbarium in Maximum, das mit dem 7ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Barythydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschweflichtsaure Baryterde aufgelöst.

Schwefelsaure Baryterde mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *phosphorus Bononiensis*, der, in einem hermetisch verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. I. Th. S. 12.)

Phosphorbarium wird erhalten, wenn kaustische Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bildet sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor verfliegt und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zerlegt sich in Wasser und bildet unterphosphorichtsaure Baryterde, indem Phosphorwasserstoffgas in Maximum entbunden wird.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden ähnlich und wird auf dieselbe Art wie dieses bereitet. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure nieder. Strontium hat zwei bekannte Oxyde: *a)* Die Erde, deren Beschreibung sich schon im ersten Theile dieses Lehrbuchs findet.

b) Das Superoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs gemischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Barytsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne etwas Sauerstoff zu verlieren. Strontium nimmt darin doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf.

Schwefelstrontium wird ebenso erhalten wie das Schwefelbarium. Das erste Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und ins Dunkele gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten läſst, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche das zweite Schwefelstrontium sind.

7. Calcium.

Es wird wie Barium bereitet, ist silberweiſs und zündet sich in der Luft leicht an, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam flieſst nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, daſs die Masse fest wird. Das durch Destillation vom gröſseren Theil des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weiſsen Kalkrinde überzogen. Das Calcium hat zwei bekannte Oxydationsstufen:

a) Die Erde, die im ersten Theile bereits beschrieben ist.

b) Das Superoxyd. Ob dieses auf dem trockenen Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung vom Superoxyd des Wasserstoffs, Kalkwasser in kleinen Por-

tionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblikken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weifsen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es gröfstentheils zersetzt. Das Calcium ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden.

Schwefelcalcium. Dieses wird ebenso gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das erste Schwefelcalcium. Es ist ein weifser, ins Röthliche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weifsen Krystallen auf den Wänden des Gefäfses zurück. Das erste Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Canton's Phosphor genannt.

Wird kaustische Kalkerde mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese machen, nach Herschels Versuchen, das zweite Schwefelcalcium aus. Das Schwefelcalcium ist, nach Herschels Analyse, in diesen Krystallen mit 43,45 pC. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff 3 mal so viel beträgt, als erforderlich wäre, mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen. Es erfordert 400 Theile Wasser zu seiner Auflösung bei + 16°, löst sich aber in weniger kochendheifsem Wasser auf. Man bekommt, nach Herschel, eine gröfsere Ausbeute von Krystallen, wenn man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Ueberschufs von Kalkerde und Schwefel erkalten läfst.

Wird kaustische Kalkerde, oder lieber das erste

Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis daſs das Calcium 5 mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Es stellt dann das Schwefelcalcium in Maximum dar. Wenn man sich der kaustischen Kalkerde bedient, so enthält die Auflösung auſserdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschweflichtsaurer Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien, da sie wohlfeiler als die Pottaschenlauge ist.

Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Hydrothionkalk) wird erhalten, wenn man eine Mischung von Kalkhydrat und Wasser mit Schwefelwasserstoffgas ganz sättigt. Wird das Gefäſs verschlossen und dann gelinde erhitzt, so setzt sich die neue Verbindung während des Erkaltens in kleinen, würfelichten, durchsichtigen Krystallen ab. Sie werden in der Luft gelb, dann grün, und zerfallen endlich zu Gyps und Schwefel. Durch Kochen der Auflösung werden sie zersetzt, indem der Schwefelwasserstoff entweicht.

Schwefelcalcium mit Schwefelkohlenstoff wird erhalten, wenn das erste Schwefelcalcium mit Wasser und Schwefelkohlenstoff digerirt wird. Die Auflösung ist tief orangegelb, sonst aber nicht weiter untersucht.

Phosphor-Calcium. Wenn man auf dunkelrothglühende Kalkerde Phosphor in kleinen Stücken hinzubringt, so erhält man eine Mischung von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocoladebraun; man setzt einen Ueberschuſs von Phosphor zu, welchen man bei einer gelinden Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit groſser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas. Man muſs es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und und brennt. Mit Salzsäure übergossen, giebt es Phosphorwasserstoff in groſser Menge und stellt die leichteste Methode dar, sich groſse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses wird durch die Einwirkung der Elektricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten; man muſs, um es zu bekommen, ein Gemenge von einem Talksalze mit kaustischer Talkerde bereiten, weil diese mit dem Wasser, womit sie ausgerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen von Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser und oxydirt sich auf Kosten desselben zu Talkerde. Diese Oxydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist; aber sie wird durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weiſsen Pulver, und dieses ist Talkerde, welche das einzige Oxyd des Magnesiums ausmacht, das wir kennen.

Schwefelmagnesium ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen des Schwefels mit kaustischer Magnesia bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kaustische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösug geschieht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt. Auch die Verbindungen von Schwefelmagnesium mit Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff sind nicht untersucht worden. Man weiſs nur, daſs sie existiren.

9. Aluminium.

Davy versuchte auf sehr verschiedenen Wegen, beinahe vergebens, dieses Metall in isolirter Form zu er-

halten, aber diese Versuche waren auf jeden Fall hinreichend zu zeigen, daſs diese Erde wirklich reducirt werden kann. Er schmolz ein Gemenge von Thonerde mit Kali in einem Platinatiegel, welcher während des Schmelzens mit dem positiven Pol der elektrischen Säule verbunden wurde, während ein dicker Platinadrath vom negativen Pol in die geschmolzene Masse mit eingeführt ward. Es entstand sogleich ein Aufbrausen, und vom Drathe schieden sich Metallflitter, die sich entzündeten und brannten. Es fand sich, als dieser Drath aus der flieſsenden Masse herausgenommen und rein gemacht wurde, daſs er einen glänzenden, metallischen Ueberzug hatte, welcher an der Luft eine weiſse Farbe annahm, und sich in Wasser vom Drath ablöste, und eine Auflösung von Thonerde in Kali gab. Er erhielt dasselbe Resultat, wenn ein Amalgam von 1 Theil Quecksilber mit 3 Theilen Kalium unter Naphtha mit feuchtem Thonerdehydrat in Berührung gesetzt wurde, und das Amalgam mit dem negativen, die Erde aber mit dem positiven Pol der Säule verbunden ward.

Als er Dämpfe von Kalium durch glühende Thonerde gehen lieſs, erhielt er eine feste Masse, worin graue, metallische Flecken eingesprengt waren, welche nicht abgeschieden werden konnten, aber welche, mit Wasser behandelt, Wasserstoffgas entwickelten und in Thonerde verwandelt wurden, und die Davy als das metallische Radikal der Thonerde ansah.

Neulich hat Faraday das Aluminium durch Eisen und Kohle reducirt, und dadurch eine Legirung von Aluminium mit Eisen hervorgebracht, von welcher weiter unten beim Eisen die Rede sein wird.

10. Beryllium, 11. Yttrium und 12. Zirkonium,

verhielten sich wie das Aluminium in den Reductionsversuchen, welche Davy mit Beryllerde, Yttererde und Zirkonerde auf die nämliche Weise, wie mit der Thonerde, anstellte.

Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, dafs er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs defswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, dafs sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selenium scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. Hier in Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr bearbeiteten Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobcubischen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und es ist neulich von Leopold Gmelin in einer Schwefelsäure, die in Deutschland fabricirt war, gefunden worden.

Bis jetzt kann ich jedoch kein anderes Mittel, dieses Metall zu erhalten, angeben, als aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzt, wenn der Fahluner Schwefel angewandt wird. Dieser Schlamm enthält eine Quantität Selenium, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozefs, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, mufs mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selenium herrührende rothe Farbe verloren und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selenium, von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber begleitet, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutzig-gelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den aufge-

lösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, bis er eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und salzsaurem Zinnoxyd, salzsaurem Quecksilberoxyd mit ein wenig Arseniksäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali gemischt, wodurch das Zinnoxyd und das Quecksilberoxyd herausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platinatiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte oder etwas mehr vorher feingeriebenen salzsauren Ammoniak gemischt, wonach die Masse in eine gläserne Retorte gelegt, und bei einer allmählig vermehrten Hitze destillirt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selenium enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selenium als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selenium reducirt ist. Die Theorie dieser Operation ist, daſs von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selensaure zu selensaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Selensäure oxydirt, und Selenium, während sich Stickstoffgas entwickelt, sich reducirt, wobei das Stickstoffgas einen Antheil Selenium, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selenium unaufgelöst zurückläſst, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es

gut

gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selenium; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nur in kleinen Portionen flüssige, schweflichte Säure zu, welche das Selenium reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daſs man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selenium im Groſsen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müſste aber bei einem so groſsen Zutritt von Luft geschehen, daſs der Schwefel entweder gänzlich, oder zum gröſsten Theil verbrannt würde.

Selenium ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es wäre also für die Chemiker von der gröſsten Wichtigkeit, sich ihn verschaffen zu können.

Selenium für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation erkaltet, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, ins rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, einem polirten Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallisch-glänzend. Läſst man geschmolzenes Selenium sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selenium die vorhergenannten äuſseren Charaktere. Selenium ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Hydro-

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MÜNCHEN

selenammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, wogegen die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergröſserungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäſsig ist; aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipiden aussehen. Sogar im Hydroselenammoniak schieſst Selenium auf den Seiten des Glases an, je nachdem es von der Einwirkung der Luft zerstört wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet werden kann.

Die Farbe dieses Körpers variirt sehr. Ich habe angeführt, daſs sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel ist, ins Braune spielend, und daſs die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäſse gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selenium zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und

wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon pulverisirt werden. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei $+ 100^{\circ}$ halbflüssig und schmilzt bei einigen wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, zu einem bedeutenden Grade biegsamen Dräthen ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückprallenden Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selenium bis nahe ans Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es ins Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer sehr gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Salzsäure-Superoxyduls, ausfällt. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfließen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft, oder in weiten Gefäßen, worin das Selengas von der von Außen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehn eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, daß eine Oxydation statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es ein Paar Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne daß man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selenium, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, daß es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ab-

leiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daſs der Schlag über die Oberfläche des Seleniums ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Seleniums keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, daſs dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selenium inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Das Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äuſseren Kante der Flamme eine schöne, reine azurblaue Farbe, und das Selenium verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat.

Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und ohne Beimischung von atmosphärischer Luft habe darstellen können. Da diesem Oxyd die Eigenschaft, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, zu fehlen scheint, so ge-

hört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde anführen, was ich davon weifs.

Selenoxyd. Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, aufs Lackmuspapier wie Säure schwach zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens blofs in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser auflöst, so dafs die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selenium, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in gröfserer Menge, als von Wasser, absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure. Erhitzt man Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt

es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läſst, so entzündet es sich gerade wenn es ins Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weiſsen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergieſst man Selenium mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selenium backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läſst man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schieſsen darin groſse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind Selensäure.

Wird Selenium in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Seleniums erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit der Salzsäure und die Selensäure bleibt, in Form einer weiſsen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der

Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie also beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von Selensäure gebildete Gas ist dunkelgelb von Farbe, etwas bleicher als das Gas des Seleniums allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Salzsäure-Superoxydul unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Gröſse, bis zu der Länge von ein Paar Zoll, erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läſst man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, daſs die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Boraxsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, daſs sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläſst. Die gas-

förmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheifsem Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheifse Auflösung von Selensäure in Wasser, schiefst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen; diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrischen Strahlen. Die Selensäure wird ebenfalls leicht und in grofser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dafs sich bei der Sättigung des Destillats mit salzsaurem Kalk, kein Aether abscheiden liefs. Es blieb Selensäure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selenium. Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, es näher zu untersuchen. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure (Selenium und Chlor). Es scheint nicht, als hätte die Selensäure eine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren, weil die flüchtigeren davon abdestillirt werden können, und weil die Selensäure von den weniger flüchtigen sich abdestilliren läfst, ohne dafs dabei irgend eine Erscheinung eintritt, die auf etwas anders als auf eine mechanische Mischung hindeutet. Dagegen hat die Selensäure mit vielen anderen Säuren die gemeinschaftliche Eigenschaft, mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure von gleicher Be-

schaffenheit mit derjenigen, die von der Salzsäure in Verbindung mit Phosphorsäure oder Kohlensäure erhalten wird, verbunden werden zu können.

Wenn Selenium in eine an einer Barometer-Röhre ausgeblasene gläserne Kugel hineingelegt wird, wodurch man Salzsäure-Superoxydul leitet, so nimmt das Selenium das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während daſs mehr und mehr vom Salzsäure-Superoxydul hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weiſsen Masse, die aus Salzsäure und Selensäure besteht. Erhitzt man diese, so schrumpft sie, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selensauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weiſse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, daſs sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, daſs ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farbenlos, ohne Geruch, und scharf sauer.

Wird die trockene Doppelsäure mit mehr Selenium versetzt, so erhält sie sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es werden Selensäure und Salzsäure im Wasser aufgelöst, und Selenium bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure vom zurückbleibenden Selenium zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, daſs, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem

Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Salzsäure ganz mürbe wurde.

Die Zusammensetzung der Selensäure konnte nicht direct ausgemittelt werden, aber durch die Bestimmung des Salzsäuregehalts in der Doppelsäure, die ich so eben beschrieben habe, habe ich sie mit ziemlicher Sicherheit finden können. 100 Theile Selensäure enthalten 28,730 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selenium nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

Bei einem Versuche, die Doppelsäure mit Selenium zu sättigen, bis dafs sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, dafs die Doppelsäure noch 3mal so viel Selenium aufzunehmen fähig ist, als sie vorher enthält. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es überstieg um ein Weniges, 3mal das in dem vom Wasser aufgelösten Theile sich befindliche; aber es fand sich, wenn nach dem Trocknen das Filtrum gewogen werden sollte, dafs dieses, wie gewöhnlich, von der Einwirkung der Salzsäure, die sich nicht durch Auswaschen völlig entfernen liefs, mürbe geworden war. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd, und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so ist das Selenium in diesem Oxyde nur mit $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff verbunden, als in der Säure.

Die Selensäure wird sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Salzsäure-Superoxydul. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selenium wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige Selensäure mit Schwefelsäure gemischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht das Niederschlagen nur sehr lang-

sam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit etwas Schwefel oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äufserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selenium läfst, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selenium zurück.

Die beste Methode, Selenium aus Selensäure oder selensauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selenium nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist Anfangs klar, fängt nachdem an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, mufs man die Flüssigkeit kochen, und zwar mufs dieses Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dafs die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, das trockene Salz aufgelöst und das Niederschlagen mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dafs, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak gemischt und erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selenium zurückläfst. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selenium, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dafs die in der Re-

torte sich befindliche obere Salzschicht unzersetzte Selensäure enthält, so dafs die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas niedergeschlagen wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, dafs sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selenium gemengt, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Selenwasserstoff. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so schlägt sich eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selenium in losen Flocken ab, und Selenwasserstoffgas entwickelt sich. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Salzsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selenium herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und

setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, daſs das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser, riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, daſs das Wasser mehr davon aufnimmt als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird er sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selenium dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, daſs es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, daſs sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche queer durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von kieselhaltigem, flufssaurem Gas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, als eine Gasblase, vielleicht nicht gröfser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, hatte ich für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dafs ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder; aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an.

Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatischer Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen in der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Aufhusten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, dafs die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Kör-

per erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

Um die Zusammensetzung von Selenwasserstoff zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, welches vorher durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde eingesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur getrocknet, die + 100° weit überstieg.

Durch Analyse dieses Niederschlags fand ich, daſs 100 Theile des Silbers sich mit 36,78 Theilen Selenium verbunden hatten, und da das Silber 7,898 Theile Sauerstoff aufnimmt, so müssen diese bei der Reduction 0,836 Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff hat also demzufolge eine völlig gleichförmige Zusammensetzung mit Schwefelwasserstoff.

Das Selenwasserstoffgas bestehet, dieser Untersuchung nach, in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selenium und 2,44 Theilen Wasserstoff.

Schwefelselenium. Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 pro Cent, macht es leicht flüssiger, röther von Farbe, und durchsichtig. So lange das Gemenge sich heiſs erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird, anderer Seits, ein Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselenium beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist eine Auflösung von Selensäure, mit Schwefelwasser-

stoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge warm gemacht wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu zerfliefsen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Flufs. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hie und da röthliche Flecken, und behält das Selenium sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von Hydrothionalkali aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wird Schwefelselenium in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

Das Schwefelselenium ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. 100 Theile Selenium nehmen darin $80\frac{1}{4}$ Theile Schwefel auf. Ob sich das Selenium mit dem Schwefel in anderen Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

Phosphorselenium. Läfst man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird jenes aufgelöst, und

und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselenium in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, ins Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit dem Selenium verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe, und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselenium mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selenium ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selenium mit Cyankalium mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, bin ich veranlaſst zu glauben, daſs eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Selenium verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daſs nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selenium, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, daſs mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung her-

vorbringen müſsten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daſs das Selenium abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselben äuſseren Kennzeichen, wie die geschwefelten Metalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium nur langsam mit schwacher, azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selenium durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer wie das Selenium allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht, und eine Verbindung zurückläſst, welche, so wie ich es weiterhin erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst kommt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selenium zu mischen, und den Ueberschuſs durch Destilliren zu entfernen.

S e l e n k a l i u m. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuer-

entwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läſst und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas, und schlagen Selenium nieder.

Wird Selenium mit einem Ueberschuſs von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuſs des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr ins Weinrothe schillernde Farbe.

Selenium hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daſs wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selenium in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daſs sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selenium niedergeschlagen, ein Beweis, daſs sich bei dieser Auflösung eine Portion Selensäure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's vom Selenium reducirt, auf dessen Kosten die Selensäure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es

ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selenium dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selenium in einem gläsernen Gefäfse mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selenium wird durch Glühen davon nicht verflüchtiget. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und ein Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit pulverisirtem basischen, kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschufs von Selenium genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf; aber ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selenium in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Seleniums mit Natrium sind gar nicht untersucht.

S e l e n a m m o n i u m. Kaustisches Ammoniak nimmt Selenium eben so wenig als Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vor-

lage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läſst, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläſst. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden blaſsroth. Es dauert lange, ehe sich das Selenium völlig absetzt.

In welchen Verhältnissen das Selenium sich mit den Radikalen der Alkalien verbinden kann, ist, wie oben bemerkt worden, noch nicht untersucht; man sieht aber aus dem Angeführten, daſs es mit ihnen mehrere Verbindungsstufen einzugehen im Stande ist.

Selencalcium. Wenn Selenium mit reiner kaustischer Kalkerde gemischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, daſs sie nicht eine bloſse mechanische Mischung von Kalk mit Selenium gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium in Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selenium ab, und man erhält Selencalcium in Minimum von hellrothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selenium in Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, wenn

eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoff in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An den Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Gröſse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selenium im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft zersetzt. Das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selenium sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selenium auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selenium krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefäſsen setzt sich das reducirte Selenium in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Hydroselensalze. Der Selenwasserstoff hat mit dem Schwefel- und dem Tellurwasserstoff die Eigenschaft gemein, dem Lackmuspapier eine rothe Farbe zu geben, und sich wie eine Wasserstoffsäure mit den Salzbasen verbinden zu können. Diese Verbindungen haben den Geruch und den Geschmack von Hepar, und können also

durch diese Kennzeichen von den entsprechenden Hydrothionsalzen nicht unterschieden werden. Sie sind von zweierlei Art. Entweder nimmt die Base nur so viel Selenwasserstoff auf als nöthig ist, um sie in ein Selenmetall zu verwandeln, wobei dann auch nur ein Selenmetall gebildet wird, oder sie nimmt noch einmal soviel Selenwasserstoff auf, und bildet eine Verbindung von Selenmetall in Minimum mit Selenwasserstoff, worin das Metall und der Wasserstoff gleichviel Selenium enthalten. Diese Salze geben der Haut, nach der ungleichen Intensität des Färbestoffs, eine schwarzbraune oder gelbe Farbe, die nicht abgewaschen werden kann.

Die Hydroselensalze sind farbenlos, sie färben sich aber roth in der Luft, indem der Wasserstoff sich oxydirt und ein Selenmetall, das doppelt so viel Selenium als das im Minimum erhält, gebildet wird. Diese Verbindungen sind noch nicht genau untersucht.

Die beste Art, die Hydroselensalze zu erhalten, ist, wenn man Seleneisen in Salzsäure auflöst und in einem kleinen Woulfischen Apparat das Gas in eine Auflösung der Base leitet, die damit gesättigt werden soll. Das Gas wird völlig aufgelöst, und man erleidet hierbei keinen solchen Verlust von uneingesogenem Gas, als wenn man Hydrothionsalze auf gleiche Weise bereitet. Ich habe nicht versucht, andere, als Hydroselenammonium und Hydroselencalcium, zu erhalten. Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine Glocke über Quecksilber, die mit Ammoniakgas zur Hälfte gefüllt war. Als die Gase sich trafen, wurden sie in der Form eines weifsen Rauchs condensirt; dieser Rauch legte sich aufs Glas und bildete eine blafsrothe, nicht im geringsten krystallinische Masse. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft herrührte, die im Ammoniakgas eingemengt sein konnte, kann ich nicht entscheiden. Die Verbindung röthete sich geschwind in der Luft. Wasser löste sie mit dunkelrother Farbe auf.

Ich fand, als Selenwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet wurde, dafs sich die Flüssigkeit zuerst trübte und ein fleischrothes Pulver ab-

setzte; sie wurde darauf klar, farbenlos und erhielt sich so, obgleich eine Quantität Selenwasserstoffgas nachher davon eingesogen wurde. Die erste Trübung rührte sehr deutlich von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs, durch die im Kalkwasser enthaltene atmosphärische Luft, her. Die klare, farbenlose Flüssigkeit, die in einer Flasche war stehen geblieben, die ich als luftdicht zugepfropft ansah, fing nach ein Paar Tagen an von oben roth zu werden, ohne dafs sich die Flüssigkeit trübte, und dieses nahm zu, bis dafs sie durch ihre ganze Masse eine dunkelrothe Bierfarbe erhalten hatte. Nachdem dieses geschehen war, fing ein dunkelrothbraunes Häutchen sich an der Oberfläche zu bilden an, und dieses nahm zu, bis dafs nach Verlauf von 3 Wochen alles Selenium, in Form von Selencalcium, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, auf der beim Selencalcium angeführten Weise, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krystallen anschofs.

Sowohl Baryt- und Strontian-, als Talkerde, geben mit dem Selenwasserstoff auflösliche Verbindungen. Das Hydrat der Talkerde wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser mischt, worin Selenwasserstoffgas geleitet wird. Hydroselenammoniak schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und die der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder.

Wird Selenium mit trockenem Cyankalium und Cyaneisen gemischt und geschmolzen, so entbindet sich Stickstoffgas mit etwas Selenkohlenstoff, und man erhält, nebst unauflöslichem Seleneisen, ein in Wasser auflösliches Selenio-Cyanur von Kalium. Die Auflösung enthält kein Eisen, und zur Syrupsdicke abgeraucht, setzt sie das wasserfreie Selenio-Cyanur in Krystallen ab, welche denen des Sulfo-Cyanurs ähnlich sind. Sie ertragen beim Ausschlufs der Luft eine höhere Temperatur. Von Säuren werden sie zersetzt und Selenium daraus gefällt. Was dabei aus dem Cyanogen wird, und welche Verbindungen daraus entstehen, ist noch nicht untersucht. Man weifs nur, dafs das Selenio-Cyanur des Kaliums eben so

von Salzen mit schwächeren Basen, wie von freien Säuren, zerlegt wird.

Selenium hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selenium in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehen. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Selensaure Salze. Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als von der Salzsäure. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Salzsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muſs dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Boraxsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arseniksauren und boraxsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal soviel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungs-Capacität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt soviel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten

Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal soviel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selensäure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis daſs die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, die ich Quadriseleniat nennen will, ist die Base mit 8mal soviel Sauerstoff, als im neutralen, verbunden. Ich weiſs wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als daſs sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläſst. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältniſs der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äuſserst gelinde gebrannt werden, einer partiellen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selensäure zersetzt, und Selenium bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selenium nieder; und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in

rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher demjenigen der salzsauren und phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

1. Selensaures Kali. Das neutrale Salz ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung, bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäſses ab. Es schieſst während des Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muſs fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer flieſst es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiſs im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich.

Das Biseleniat schieſst nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daſs sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab.

Das Quadriseleniat ist nicht zum Anschieſsen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerflieſst es sehr schnell.

2. Selensaures Natron. Das neutrale Salz löst sich mit der gröſsten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Aflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emaille-weiſsen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Das Biseleniat schieſst erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird. Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen bestehen. Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser, und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der Abkühlung weiſs, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weiſser Rauch, und läſst endlich das neutrale Salz zurück.

Das Quadriseleniat schieſst in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

3. Selensaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschuſs von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäſse an einem warmen Orte stehen läſst. Es schieſst dabei allmählig an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Das Biseleniat bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft.

Das Quadriseleniat wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschieſsen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfließt es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäſse erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig Quadriseleniat sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden flieſst geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

4. Selensaure Baryterde. Die neutrale Verbindung ist ein in Wasser unauflösliches, weiſses Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Das Biseleniat erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, bis ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schieſst das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschuſs von Säure, auſser dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schieſst sie in einer emaillcweiſsen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

5. Selensaure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weiſses Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Es setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer emaille-weiſsen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läſst sich sogar in kochendes Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trokkene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschuſs von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6. Selensaure Kalkerde. Das neutrale Salz ist schwerauflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so daſs das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann.

Das Biseleniat ist in Wasser auflöslich und schieſst bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

7. Selensaure Talkerde. Die Selensäure zerlegt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwerauflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schieſst aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergröſserungsglase theils als

kleine vierseitige Tafeln, theils als kleine vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weiſs wie Emaille. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird.

Das Biseleniat erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

8. Selensaure Thonerde. Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsaure Thonerde, die durch Abdampfung ihre überschüssige Säure verloren hat, in Wasser aufgelöst und mit dem Biseleniat des Ammoniaks gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weiſses Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure.

Das Biseleniat wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farbenlosen, wasserklaren Masse ein.

9. Selensaure Beryllerde ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10. Selensaure Yttererde bildet einen weiſsen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weiſses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser und dann die Säure abgiebt.

11. Selensaure Zirkonerde ist ein weiſses, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während daſs er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere ebenso wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, daſs keine solche in ihren äuſseren Carakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, daſs von allen Körpern Selenium dem Schwefel am meisten und dann dem Tellurium ähnelt, so daſs es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selenium gezählt werden muſs, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloïde vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist und Selenium so viel von den Eigenschaften beider hat, daſs es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, daſs, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selenium diesen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muſs, so glaube ich, daſs es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen (es

sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wuſste, daſs weiſses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weiſses Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäſses und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weiſses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Fluſs mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, daſs der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten,

wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches man in den Officinen oft unter dem Namen Scherbenkobalt erhält, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der gröſste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arseniheisen und Nickel, bisweilen auch ein wenig Silber zurückbleibt. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist nach Lavoisier 5,76 und nach Bergmann 8,31. Es wird bei 180° verflüchtigt ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schieſst bei ihrer Condensation in tetraëdrischen Krystallen an. Man behauptet, daſs es unter starkem Druck soll geschmolzen werden können, und daſs es, einmal flüssig, in Formen ausgegossen werden könnte. Es ist sehr spröde und läſst sich leicht zu Pulver bringen. In der Luft läuft es mit schwarzer Oberfläche an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit überoxydirt-salzsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äuſserst gewaltsam verbrennt. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenichte Säure verwandelt.

Das Arsenik hat drei bekannte Oxydationsstufen: Suboxyd, arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Suboxyd wird erhalten, wenn das Arsenikmetall sich in der Luft oxydirt, wobei es bisweilen nur an der Oberfläche schwarz wird, bisweilen zum schwarzen Pulver zerfällt. Das Metall hat dann und wann diese Neigung in so hohem Grade, daſs es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Zuweilen habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, daſs es sich in offenen Gefäſsen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Ar-

seniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagern im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenichte Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergieſst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenichte Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Wird metallisches Arsenik mit salzsaurem Quecksilberoxydul destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes Sublimat, welches in dünnen Lagern gelb oder roth ist, und es bleibt ein Arsenikamalgama in der Retorte zurück, das bei stärkerer Wärme auch sublimirt wird. Das dunkele Sublimat, noch einmal mit Arsenik gemischt und aufs neue sublimirt, wird nicht verändert. Es ist ein Doppelsalz von salzsaurem Quecksilberoxydul und salzsaurem Arsenikoxyd; aber es ist ungewiſs, ob es dasselbe Oxyd enthält, welches sich bildet, wenn das Metall zerfällt. Es kann durch Alkali nicht abgeschieden werden, denn wenn das Doppelsalz mit einem Alkali behandelt wird, so oxydirt sich das Arsenik noch höher auf Kosten des Quecksilberoxyduls, es wird eine Portion Arsenik zugleich reducirt, das Alkali nimmt Salzsäure und arsenichte Säure auf, und es bleibt ein Arsenikamalgama unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arsenik-Suboxyds ist noch nicht bekannt.

Die arsenichte Säure wird allgemein weiſser Arsenik genannt. Sie kommt sehr selten im Mineralreich vor; aber sie macht dagegen eine gewöhnliche Handelswaare aus, die man bei der Bereitung von Zaffer oder Schmalz aus arsenikhaltigen Kobalterzen erhält. Die arsenichte Säure wird bei der Röstung dieser Erze erhalten und folgt dem hinaufsteigenden Rauch, aus welchem sie condensirt und in groſsen Behältern, an deren inwendigen Seiten sie sich absetzt, aufgefangen wird. Sie ist weiſs, hat glasigen Bruch, einen herben und etwas scharfen Geschmack, der nachher süſslich ist. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört bloſs dem metallischen Arsenik und wird durch

Zusatz von brennbaren Stoffen leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht geschlossenen Gefäſsen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 eigenth. Gewicht, welches in der Luft allmählig wieder weiſs und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefäſsen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu verflüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weiſses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mäſsigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenichte Säure in geräumigen Gefäſsen langsam sublimirt, so schieſst sie immer in Krystallen an, deren Form ein regelmäſsiges Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Sie wird in Wasser nur sehr schwer und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne daſs die unvollkommene Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{13}$ ihres Gewichts weiſsen Arsenik. Bucholz hat gefunden, daſs 1 Theil arsenichte Säure bei + 100° 12$\frac{1}{3}$ Theile Wasser, bei + 60° 22 Theile, bei + 18° 50 Theile und bei + 10° 66,6 Theile sättigt. Das aus der Auflösung Krystallisirende nimmt die Form von regelmäſsigen Octaëdern an, die kein Wasser enthalten. Die arsenichte Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, weder im trocknen, noch im aufgelösten Zustande. Sie besteht aus 100 Theilen Arsenik und 31,907 Theilen Sauerstoff, enthält also 24,18 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 8,06.

Die arsenichte Säure hat eine groſse Verwandtschaft zur Salzsäure. Sie wird von gewöhnlicher Salzsäure in Menge aufgelöst, und mit wasserfreier Salzsäure giebt sie eine dicke, ölähnliche Flüssigkeit. Man erhält sie, wenn

1 Theil arsenichte Säure mit $1\frac{1}{2}$ Theilen rothgebrannten Eisenvitriol und 3 Theilen abgeknistertes Kochsalz gemischt und destillirt wird. Man erhält dabei in der Vorlage zwei Flüssigkeiten: *a)* eine dickere wasserfreie, die beinahe der Butter ähnelt, braun und durchsichtig ist, und woraus Wasser arsenichte Säure abscheidet, und *b)* eine dünnere, gelbe, wasserhaltige Flüssigkeit, die weniger arsenichte Säure und mehr Salzsäure enthält. Man erhält sie ebenfalls, wenn 1 Theil metallisches Arsenik mit 6 Theilen salzsaurem Quecksilberoxyd gemischt und destillirt wird. Es geht dann eine dampfende, dickflüssige Flüssigkeit *(butyrum arsenici)* in die Vorlage über. Sie wird auch erhalten, wenn man Arsenik in gasförmigem Salzsäuresuperoxydul erhitzt, wobei es sich entzündet und zu dieser Verbindung verbrennt. Diese Flüssigkeiten sind Doppelsäuren, analog mit der, die man aus phosphorichter Säure und Salzsäure erhält, oder nach der andern Theorie sind sie Verbindungen des Arseniks mit Chlor. Wird metallisches Arsenik mit Jodsuperoxyd behandelt, so verbinden sie sich. Ist letzteres vorwaltend, so hat die Verbindung eine dunkel purpurrothe Farbe. Sie wird vom Wasser aufgelöst. Mit verschiedenen Pflanzensäuren kann die arsenichte Säure verbunden werden, ohne daſs diese Verbindungen deſswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muſs jedoch anführen, daſs die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenichte Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Wird trockenes essigsaures Kali mit gleichen Theilen weiſsen Arsenik destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arsenichter Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so groſser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, daſs sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arsenichter Säure ausstöſst.

Die arsenichte Säure wird in Gewerben und Künsten

sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Bereitung des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzeneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arsenichter Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, daſs sie für ihre Gewerbe oder Handtierungen unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

Die Arseniksäure wurde von Scheele entdeckt. Man erhält sie, wenn 8 Theile arsenichte Säure mit 2 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,2 eigenth. Gewicht gekocht wird, die man mit 24 Theilen Salpetersäure von 1,25 eigenth. Gewicht in kleinen Portionen versetzt. Das Gemenge wird im gläsernen Gefäſse, bis es die Consistenz von Syrup erhalten, destillirt. Die Säure wird darauf in einen Platinatiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher es lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arsenichter Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurückläſst. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenichte Säure verwandelt.

Die Arseniksäure trocknet im Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Läſst man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlichs Versuchen, bei einem gewissen Punkt, groſse Krystalle, die noch leichter als der salzsaure Kalk zerflieſsen. Sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, unterstützt durch Wärme, alle flüchtige Säuren. Die Arseniksäure besteht aus 100 Th.

Arsenik und 53,17 Th. Sauerstoff, und enthält 34,7 pC. Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 13,88. Der Sauerstoff in der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff in der Arseniksäure wie 3 : 5, eben so wie es beim Phosphor der Fall ist. Ob die Arseniksäure, so wie die Phosphorsäure, mit Salzsäure zu einer Doppelsäure verbunden werden kann, ist noch nicht untersucht.

Arsenik und Wasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit Wasserstoff in zwei Verhältnissen: 1) Arsenikwasserstoff in fester Form, wird erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die Elektricität sich des Arsenikmetalls als negativen Leiters bedient. Der Wasserstoff, welcher sich vom Wasser entwickeln sollte, verbindet sich dann mit dem Arsenik und scheidet sich vom Metall in kastanienbraunen Flocken ab. Diese Verbindung kann gesammelt und getrocknet werden, ohne sich zu verändern. In Stickstoffgas kann sie bis zum braunen Glühen erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. In Sauerstoffgas entzündet sie sich im Erhitzen, brennt und giebt Wasser und arsenichte Säure. 2) Arsenik-Wasserstoffgas wurde von Scheele entdeckt. Man erhält diese Gasart, wenn Zinn oder Zink mit feingepulvertem Arsenikmetall gemischt und in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischen Arseniks zusammen zu schmelzen, diese Legirung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Salzsäure zu übergieſsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen sauren weinsteinsauren Kali und 1 Theil arsenichter Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen läſst. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, wenn er mit Wasser übergossen wird, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muſs ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern

aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas vermittelst dieser Metallmischung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach bildet, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, daſs das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein sollte, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, daſs man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, verschiedene Quantitäten von Arsenikwasserstoffgas, mit reinem Wasserstoff gemengt, erhalten hat, welches letztere immer entstehen muſs, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht. Diese Gasart ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent; aber bei einer Kälte von 40 Graden wird sie zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäſsen aufbewahrt, erleidet sie keine Veränderung. Ihr Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Sie tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn sie weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäſsen man oft bei den Versuchen nicht hindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Es wird von luftfreiem Wasser nicht eingesogen; aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält,

aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach gröfstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich ein gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper angezündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so brennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge anzuzünden. 100 cub. Zoll Arsenikwasserstoff haben nach Stromeyer $61\frac{1}{5}$ cub. Zoll Sauerstoffgas nöthig, um zu arsenichter Säure und Wasser völlig verbrannt zu werden. Dagegen schreibt Thénard 2 mal so viel Sauerstoffgas als Arsenikwasserstoffgas vor, wenn das Verbrennen vollständig werden soll. Die von Stromeyer und Tromsdorff zur Ausmittelung der quantitativen Zusammensetzung des Gases angestellten Versuche, sind nicht so genau, dafs man die Zusammensetzung bis auf die Hunderttheile kennt. Nach Stromeyer's Angaben, die mehr Vertrauen, als die von Tromsdorff, verdienen, besteht es aus ungefähr 90 Theilen Metall und 10 Theilen Wasserstoff. Thénard und Gay-Lussac haben gefunden, dafs das Gas so viel Wasserstoff enthält, dafs, wenn das Arsenik von anderen Metallen absorbirt wird, reines Wasserstoffgas zu 1,4 mal vom Volumen des Arsenikwasserstoffgases zurückbleibt. Wenn man in dieser Gasart Schwefel, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die blofse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber das Superoxydul der Salzsäure einläfst, so zündet sich jedes hereinkommende Gas-

bläschen an, es bildet sich wasserhaltige Salzsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher Arsenikwasserstoff in fester Form ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguſs von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, Salzsäuresuperoxydul und von kochendheiſser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenichte Säure oder Arseniksäure. Von Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenichte Säure niedergeschlagen. In diesen Fällen bleibt ein mit dem des Arsenikwasserstoffgases gleiches Volumen reines Wasserstoffgas zurück. Dieses widerspricht aber offenbar den Resultaten, die Gay-Lussac und Thénard erhalten haben, und verdient also eine nähere Prüfung. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich salzsaures Quecksilberoxyd aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $\frac{1}{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, scheidet sich sogleich ein Häutchen von arsenichter Säure, mit salzsaurem Quecksilberoxydul vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welches sich allmählig oxydirt und dunkeler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleibt reines Wasserstoffgas zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenichte Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; hat aber dieses nicht statt gefunden, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgama von Queck-

silber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Kupferoxydsalze werden von dieser Gasart zu Oxydulsalzen reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch, theils in Verbindung mit Kupferoxyd als arsenichte Säure abgesetzt.

Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und gröſsere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Arsenik wird oxydirt und condensirt. Das Oel wird dick, milchicht, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weiſser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Schwefelarsenik. Das Arsenik kann, so wie der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunkelere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik es enthält, je schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemenge, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dieses ist nicht ein Gegenbeweis, daſs Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur daſs alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon drei bestimmte Verbindungen, nämlich: 1) Schwarzes Schwefelarsenik, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen

Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäſsen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. 2) Rothes geschwefeltes Arsenik. Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arsenichter Säure, die in Ueberschuſs zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreich krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Sie enthält 29,96 pC. Schwefel, oder 100 Theile Arsenik nehmen darin 42,85 Theile Schwefel auf. Realgar wird zur Bereitung des sogenannten weiſsen indischen Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar genau gemischt und entzündet werden. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches in der See auf einen Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater einen ungewöhnlichen Glanz hervorzubringen. 3) Gelbes geschwefeltes Arsenik wird erhalten, wenn eine Auflösung von arsenichter Säure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citronengelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäſsen erhitzt, schmilzt er erst und wird darauf sublimirt. Wenn man dabei mit einer gröſseren Portion auf einmal operirt, findet man, daſs das, was zuletzt überdestillirt, reicher an Arsenik ist, als das zuerst übergegangene. Wird es in offenen Gefäſsen erhitzt, so brennt es mit einer blaſsblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch der schwefelichten Säure und weiſsem Rauch. In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenichte Säure, die

auf Kosten der im Gefäſse befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des Vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Sie wird in der Mineralogie Auripigment oder Operment genannt. Gelbes Schwefelarsenik, sowohl das natürliche als das künstlich bereitete, welches gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von 25 Theilen weiſsen Arsenik und 18 Theilen Schwefel bereitet wird, dient als eine Malerfarbe, sowohl in Wasser als in Oel. Mit letzterem trocknet es spät und hat einen unangenehmen Geruch, es schwärzt auch die Bleifarben, die in der Nähe desselben sich befinden. Es enthält 39,08 pC. Schwefel. 100 Theile Arsenik verbinden sich darin mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel, als im Vorhergehenden, d. i. mit 64,27 Theilen, und es ist also der arsenichten Säure proportional. Das rothe muſs folglich einer niedrigeren Oxydationsstufe des Arseniks entsprechen, worin das Metall mit nur $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff, wie in der arsenichten Säure, verbunden ist. Es scheint keine der Arseniksäure entsprechende Verbindungsstufe zwischen Arsenik und Schwefel zu existiren, denn eine Auflösung von Arseniksäure wird von Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, und wenn man feuchte Arseniksäure in fester Form dem Schwefelwasserstoffgas aussetzt, so wird zwar die Säure zersetzt und das Gas absorbirt, aber es scheint, als wäre die Verbindung ein mechanisches Gemenge von Schwefel mit gelbem Schwefelarsenik, welches mit Hinterlassung von Schwefel in Aetzammoniak aufgelöst wird. — Laugier hat nach einer von Haüy geäuſserten Vermuthung, hinsichtlich der dem Ansehen nach ähnlichen Krystallform der beiden letzteren Schwefelungsstufen des Arseniks, zu zeigen gesucht, daſs sie Verbindungen von der arsenichten Säure und einem Schwefelarsenik wären, worin 100 Theile Metall 71,3 Theile Schwefel aufnehmen. Offenbar war die von Laugier erhaltene arsenichte Säure durch Röstung gebildet; denn als ich seinen Versuch im luftleeren Raume wiederholte, entstand keine Spur davon, und es verdient

versucht zu werden, ob Schwefelarsenik durch Röstung immer anfangs mehr Arsenik als Schwefel verliert, bis dafs das Rückständige die von Laugier angegebene Zusammensetzung erhält, die jedoch nicht mit der Lehre von bestimmten Proportionen übereinzustimmen scheint, wenn sie nicht eine Verbindung von zwei Schwefelungsstufen ist, wovon die eine der Arseniksäure und die andere der arsenichten Säure proportional wäre, und worin die erstere doppelt so viel Schwefel als die letztere enthielte.

Schwefelarsenik mit Schwefelalkalien. Das gelbe Schwefelarsenik verbindet sich leicht mit den ersten Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle. Vom Schwefelkalium wird es mit der gröfsten Leichtigkeit aufgenommen, bis dafs dieses so viel davon gebunden hat, dafs das Arsenik 3 mal so viel Schwefel wie das Kalium enthält. Diese Verbindung ist in Alkohol schwerauflöslich, und schlägt sich durch Zusatz davon in Form einer dicken, öläbnlichen, gelben Flüssigkeit nieder. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn gelbes Schwefelarsenik mit kaustischem Kali digerirt wird; sie enthält aber alsdann auch arsenichtsaures Kali. Säuren schlagen daraus gelben Schwefelarsenik nieder. Im ersten Fall entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoff durch die Zersetzung des Schwefelkaliums, im letzteren aber nicht, weil der Schwefelwasserstoff und die arsenichte Säure einander zerlegen. Ammoniak löst das gelbe Schwefelarsenik leicht auf und giebt die nämliche Verbindung. Die Auflösung ist beinahe farbenlos. Das Schwefelarsenik setzt sich durch Verdampfen des Ammoniaks wieder ab. Braconnot schlug vor, diese Auflösung als Färbungsmittel zu gebrauchen. Man sollte das Zeug in die Flüssigkeit tauchen, und es dann in der Luft trocknen lassen. Es wird schön gelb, aber die Farbe sitzt an dem Zeuge nicht fest, sondern läfst sich mit blofsem Wasser ganz auswaschen. Mit Erdsalzen gemischt, erhält man ähnliche Verbindungen; diese sind aber im Wasser schwerauflöslich, und schlagen sich daher aus concentrirten Auflösungen in Form eines gelben

Pulvers nieder, das man durch schwachen Weingeist abwaschen mufs, um zu verhindern, dafs es sich während des Waschens nicht auflösen möge. Mit den Metallsalzen bekommt man auch entsprechende Niederschläge, aber wenn man Oxydhydrate mit dieser Auflösung digerirt, werden die dadurch enstandenen Verbindungen nicht immer von einer proportionalen Zusammensetzung, weil sich ein Theil des Arseniks in Arseniksäure verwandelt, und also mehr Metall aus dem Oxyd hergestellt wird.

Digerirt man die Auflösung von gelbem Schwefelarsenik in Schwefelkalium mit einem Ueberschufs von Schwefelarsenik, so verändert dieser seine Farbe, wird nach und nach roth, und verwandelt sich endlich ganz in rothes Schwefelarsenik. Dieses geschieht, indem das Schwefelkalium mehr Schwefel von dem unaufgelösten aufnimmt, und entweder eine noch höhere Schwefelungsstufe des Arseniks bindet, oder in Maximum geschwefelt wird. Was von diesen beiden statt findet, ist nicht untersucht. Man könnte vermuthen, dafs dabei eine der Arseniksäure proportionale Schwefelungsstufe mit dem Schwefelkalium in Verbindung tritt.

Auch das rothe Schwefelarsenik kann sich mit dem Schwefelkalium verbinden, obgleich weit schwieriger. Digerirt man fein gepulvertes Rauschgelb mit Schwefelkalium oder mit kaustischem Kali, so wird es, wie vorhin gesagt, bald schwarz, und wenn man dann die Auflösung mit einer Säure sättigt, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Setzt man aber die Digestion weiter fort, so löst sich endlich auch das schwarze Schwefelarsenik auf, und dann schlagen die Säuren daraus rothes Schwefelarsenik nieder.

Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Man erhält auch diese Verbindung, wenn Phosphor und arsenichte Säure zusammengekocht werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und mufs unter Wasser aufbewahrt werden.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden davon spröde, und die schwerschmelzenden leichtflüssiger.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selenium aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, sie ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig als jeder ihrer Bestandtheile, weswegen, was man von dem einen oder anderen in Ueberschuſs zugesetzt hat, durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es ins Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik in Maximum zu sein scheint, das Rückständige flieſst nachher bei fortgesetztem, gelindem Glühen ohne Aufwallung. In voller Weiſsglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich ins Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, zerfällt sie; das Kalium wird zu Kali oxydirt; es entwickelt sich Wasserstoff, und das Arsenik verwandelt sich zu braunem Arsenikwasserstoff, welcher in Flocken abgeschieden wird.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zur Säure oxydirt, und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äuſserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun, und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs sie nicht Arsenikkali ist, sondern eine Verbindung von arseniksaurem Kali mit Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt einige Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann aus

aus einem Gemisch von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung dieses Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, daſs man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali kein Arsenikwasserstoff erhält, weil die Temperatur dabei so hoch ist, daſs dieses Gas zersetzt wird. Gay-Lussac fand, daſs, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird.

Wird Arsenik mit fetten Oelen gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Die Verbindungen der Säuren des Arseniks mit Salzbasen. Die beiden Säuren des Arseniks geben eigene neutrale, basische und saure Salze. Sie zeichnen sich dadurch aus, daſs, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstoſsen, und wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und in einer am Ende zusammengeschmolzenen gläsernen Röhre erhitzt werden, metallisches Arsenik geben. Man unterscheidet, ob sie arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, daran, daſs, wenn die arsenichtsauren Salze für sich in einer solchen Röhre strenge erhitzt werden, ein Theil der arsenichten Säure sich in Krystallen sublimirt, die letzteren dagegen behalten ihre Säure, wenn sie nicht von der Base zum Theil reducirt wird, welches mit einigen arseniksauren Oxydulsalzen geschieht. In verdünnter Salzsäure aufgelöst, geben die Salze der arsenichten Säure mit Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden gelben Niederschlag; die arseniksauren dagegen geben damit kein Schwefelarsenik. Diese beiden Säuren machen, in ihren Verbindungen mit Salzbasen, dieselbe

merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel, wie die Säuren des Phosphors, daſs nämlich der Sauerstoff in der Säure nicht immer ein Multipel nach einer ganzen Zahl vom Sauerstoff in der Base ist. So ist z. B. in den neutralen arsenichtsauren Salzen der Sauerstoff der Base $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure, aber in den basischen $\frac{2}{3}$; in den neutralen arseniksauren Salzen ist der Sauerstoff der Base $\frac{2}{5}$ vom Sauerstoff in der Säure; und in den noch mehr basischen $\frac{3}{5}$ davon. In den sauren Salzen ist er $\frac{1}{5}$ des Sauerstoffs der Säure. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bei den Säuren des Phosphors statt finden. Auch hat Mitscherlich zu den vorher bekannten Aehnlichkeiten zwischen Arsenik und Phosphor die höchst merkwürdige hinzugefügt, daſs die entsprechenden phosphorsauren und arseniksauren Salze sich gewöhnlich mit einer proportionalen Quantität Wasser verbinden, und daſs sie ganz dieselbe Krystallform annehmen, so daſs es für die Figur der Krystalle ganz gleichgültig ist, ob das Radikal der Säure Arsenik oder Phosphor ist, wenn nur die anderen Bestandtheile sich in derselben relativen Sättigungsstufe befinden. Ein Umstand, woraus Mitscherlich für die chemische Proportionslehre sehr wichtige Resultate gezogen hat, die sich auch bei andern Körpern bestätigt haben, daſs nämlich: 1) die Form der zusammengesetzten Körper von der Anzahl oder dem Verhältniſs der kleinsten Theile oder Atome abhängt; und 2) daſs die einfachen oder die für einfach angesehenen Körper in einige wenige Klassen zerfallen, und daſs alle in derselben Klasse befindliche Körper in ihren Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Partikeln oder Atomen und andere Stoffe von derselben Natur dieselbe Krystallform hervorbringen. Es ist jedoch hier nicht der Ort, mehr von dieser glücklichen Idee anzuführen, deren Ausführung dem theoretischen Theil der Wissenschaft eine reiche Ernte zu versprechen scheint, und wovon der Leser im dritten Theil eine weitere Auseinandersetzung erhalten wird.

Arsenichtsaure Salze. Diese Salze sind sehr wenig untersucht; die arsenichte Säure ist eine der schwäch-

sten Säuren, und verjagt also nur Wasser und Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Arsenichtsaures Kali und Natron sind beide in Wasser auflöslich. Sie werden erhalten, entweder wenn arsenichte Säure mit dem kaustischen Alkali digerirt, oder mit dem kohlensauren gekocht wird. Krystallisirt kann man sie nicht darstellen, sondern sie bilden während des Abdampfens eine Art von Gallerte und trocknen nachher zu einer gelblichen Masse ein, die beim Glühen einen Theil der arsenichten Säure abgiebt. Arsenichtsaures Ammoniak wird erhalten, wenn arsenichte Säure in kaustisches Ammoniak aufgelöst wird. Es kann nicht abgedampft werden; das Ammoniak verfliegt, und die arsenichte Säure krystallisirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Die arsenichtsaure Erden werden durch doppelte Zersetzung erhalten. Mit Ausnahme von arsenichtsaurer Strontianerde, die in Wasser auflöslich ist, sind sie unauflöslich, aber sie werden nicht selten in der Auflösung zurückgehalten, wenn sie überschüssiges Alkali enthält. Diese Reihe von Salzen verdient näher studirt zu werden.

Arseniksaure Salze. Ich werde bei der Beschreibung der meisten dieser Salze hauptsächlich dem folgen, was Mitscherlich von denselben angegeben hat. Arseniksaures Kali. Man erhält das neutrale Salz, wenn Arseniksäure mit Kali gesättigt wird. Es bildet eine nicht krystallisirende, zerfliefsende Salzmasse. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn arsenichte Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei die arsenichte Säure auf Kosten des Wassers oxydirt, und Wasserstoffgas entwickelt wird. Gegen das Ende der Operation erhält man auch zuweilen metallisches Arsenik. Man erhält das saure Salz, wenn man zur Auflösung des neutralen eben so viel Arseniksäure setzt, wie dieses vorher enthielt, oder wenn diese Quantität unbekannt ist, so viel, dafs ein darin getauchtes Lackmuspapier nach dem Trocknen die Röthe behält. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so erhält man grofse und schöne Krystalle, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Diese Krystalle sind in der Luft unver-

änderlich. Werden sie in Wasser aufgelöst, so wird das Lackmuspapier von der Auflösung geröthet, aber es nimmt während des Trocknens seine blaue Farbe wieder an. Die Auflösung dieses Salzes schlägt die Erdsalze nicht nieder, weil die sauren arseniksauren Erdsalze im Wasser auflöslich sind. Man erhält dieses Salz gleichfalls, wenn man Salpeter mit arsenichter Säure mischt und die Masse bis zum Glühen erhitzt, sie in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem in der Base wie 2 : 1 verhält. Man erhält **arseniksaures Natron**, wenn die Säure mit etwas überschüssig zugesetztem, basischem, kohlensaurem Natron gesättigt wird. Es schieſst in groſsen und schönen Krystallen an, die leicht verwittern. Die Grundform der Krystalle ist ein schiefes Prisma, deren Base ein Rhombus ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt alkalisch und zeigt übrigens völlig gleiche Verhältnisse, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Die Krystalle enthalten eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 12mal so groſs wie derjenige der Base ist, oder 0,548 vom Gewichte der Krystalle ausmacht. — Wenn zu einer Auflösung dieses Salzes so viel Arseniksäure hinzugesetzt wird, daſs alle alkalische Reaction verschwindet und die Auflösung völlig neutral wird, so enthält in dieser Verbindung die Säure $3\frac{1}{3}$mal den Sauerstoff der Base, und sie ist an Zusammensetzung proportional mit dem sauren Salze von Phosphorsäure und Baryterde, welches man erhält, wenn saure phosphorsaure Baryterde mit Alkohol behandelt wird. Die Auflösung dieses Salzes wird im Abdampfen so zersetzt, daſs das vorher erwähnte Salz heraus krystallisirt, und in der Mutterlauge bleibt ein Salz zurück, welches sauer reagirt. Wenn man mit der Auflösung des krystallisirten Salzes, welche alkalisch reagirt, neutrale Salze von Blei oder Baryt niederschlägt, so wird die überstehende Flüssigkeit neutral, weil eine vollständige gegenseitige Zersetzung statt findet. Aber wenn die völlig neutrale Auflösung von arseniksaurem Natron zu dieser Fällung angewandt wird, so wird die überstehende

Flüssigkeit sauer, weil die Zusammensetzung der Niederschläge dem arseniksauren Natron, welches krystallisirt, wenn die neutrale Auflösung abgedampft wird, proportional ist. Viele Basen haben eine ausgemachte Neigung mit der Arseniksäure, so wie mit der Phosphorsäure, basische Salze zu bilden; solche sind Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und einige andere. Mischt man eine neutrale Auflösung einer dieser Basen mit der Auflösung von krystallisirtem arseniksauren Natron, so wird ein basisches Salz niedergeschlagen und die Auflösung reagirt sauer. Man erhält saures arseniksaures Natron, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes so lange mit Arseniksäure versetzt wird, bis die Auflösung salzsauren Baryt nicht mehr niederschlägt. Es krystallisirt nach dem Abdampfen in grofsen, nicht fatiscirenden Krystallen, deren Form ein grades Prisma mit rhombischer Base ist. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Base wie 4 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird neutral erhalten, wenn eine ziemlich concentrirte Arseniksäure so lange mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Ueberläfst man dann den Niederschlag einer freiwilligen Verdampfung, so bilden sich nach einigen Tagen grofse und schöne Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Base ist. Die Auflösung dieses Salzes reagirt, so wie das Natronsalz, alkalisch. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so verwittern sie, verlieren die Hälfte der Base und verwandeln sich in ein saures Salz. Diese Krystalle enthalten Wasser, dessen Sauerstoff zu dem in der Base angenommenen wie 3 : 2 ist, und durch Verwittern verlieren sie blofs Ammoniak, aber nicht Wasser. Man erhält saures arseniksaures Ammoniak, wenn die neutrale Verbindung mit Säure übersättigt wird. Bei einer langsamen, freiwilligen Abdampfung, schiefst es in grofsen, regelmäfsigen Krystallen an, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, und die in der Luft nicht verändert werden. Sie enthalten Wasser,

dessen Sauerstoff sich zu demjenigen der Base wie 3 : 1 verhält. Arseniksaures Ammoniak wird durch eine trokkene Destillation zersetzt, und giebt Ammoniak, Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Arsenik. Das saure Salz giebt zugleich arsenichte Säure und kein Ammoniak. Basisches arseniksaures Ammoniak ist, so wie das phosphorsaure, in Wasser schwer auflöslich. Man erhält arseniksauren Baryt, wenn eine Auflösung von krystallisirtem arseniksaurem Natron in eine Auflösung von salzsaurem Baryt getröpfelt wird. Der sich zuerst bildende Niederschlag verschwindet, aber bald schlägt sich die neutrale Verbindung als eine schuppicht-krystallinische Masse nieder. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, aber nicht so unauflöslich, daſs es nicht unter fortgesetztem Waschen merklich aufgelöst wird. Es enthält Wasser, dessen Sauerstoff 2mal so viel, wie der der Base, beträgt, und 0,1182 vom Gewicht des Salzes ausmacht. Wenn man, anstatt das Natronsalz zum Barytsalze zu setzen, in umgekehrter Ordnung das Gemenge macht, so entsteht in der Auflösung saure arseniksaure Baryterde, und es bildet sich ein Gemenge von basischer und neutraler arseniksaurer Baryterde. Saure arseniksaure Baryterde wird erhalten, wenn Arseniksäure mit Baryterde gesättigt wird, bis daſs sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Man kann das Salz in Krystallen erhalten und es ist in Wasser leicht auflöslich. Wird arseniksaurer Baryt mit ätzendem Ammoniak behandelt, so erhält man basische arseniksaure Baryterde, ein in Wasser unauflösliches Salz, welches keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, und worin die Säure mit $1\frac{1}{4}$mal so viel Base, wie im neutralen, verbunden ist. Arseniksaure Strontianerde verhält sich wie die arseniksaure Baryterde. Arseniksaure Kalkerde wird auf dieselbe Weise und mit denselben Vorsichtsmaſsregeln, wie das Barytsalz, erhalten. Es kommt in der Natur in kleinen nadelförmigen Krystallen, oder in einer verworrenen Masse vor. Es ist dann nicht selten von etwas arseniksaurem Kobalt rosenroth gefärbt. Es wird in der Mineralogie Pharmacolith genannt, und kommt sehr selten vor.

Dieses Salz enthält 0,24 Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Base wie 3 : 1 verhält. Saure arseniksaure Kalkerde ist in Wasser auflöslich und kann in Krystallen erhalten werden. Das basische Salz ist unauflöslich. Arseniksaure Talkerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde und Zirkonerde, sind in Wasser unauflöslich. Die sauren Salze sind auflöslich, aber ob sie zum Krystallisiren gebracht werden können, ist unbekannt. Mit ätzendem Ammoniak behandelt, geben sie basische, im Wasser unauflösliche und in der Luft unveränderliche Salze.

Auf Pflanzen und auf lebendige Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenichte Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und das Schwefelmetall sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntnifs, die Erscheinungen zu kennen, welche den Argwohn, dafs eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, erlauben, und zu wissen, welches die Mittel sind, die man dagegen versuchen mufs. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dose Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; darauf stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweifs, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulnifs, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen

des Magens entzündet, hie und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dafs es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefäfse des Gehirns sind mit Blut überfüllt und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dafs sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Stickflufs, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, dafs alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbrechen entledigt hat, bestätigt werde. Trifft man darunter kleine weifse, schwere Körner, die, wenn sie auf glühenden Kohlen vor der Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, mit dem bekannten Geruch des Arseniks sich verflüchtigen, oder, wenn sie am Boden einer an dem einen Ende zugeblasenen gläsernen Röhre mit Kohle zum Glühen gebracht werden, ein graues, metallisches Sublimat geben, so ist die Sache leicht entschieden. Man untersucht, ob sich solche Körner darin befinden, auf die Weise, dafs der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit ausgerührt werden, da die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arsenichter Säure daran festgesetzt haben. Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arsenichter Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist diese mechanische Behandlung ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenichte Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas ab-

scheidet, und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist, und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei der Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure, und schlägt sich darauf mit der arsenichten Säure als arsenichtsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Alkali zusetzt, bis daſs die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugieſst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenichtsaure Kalkerde vom Alkali in der Auflösung zurückgehalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, mit warmen Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Boraxsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Boraxsäure treibt die arsenichte Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und läſst man es glimmen, so riecht man den Rauch von verflüchtigtem Arsenik, und wenn ein wenig vom Sublimat, mit Salmiakwasser angefeuchtet, auf ein polirtes Kupferblech gelegt, und, mit einem anderen Kupferbleche bedeckt, schnell erhitzt wird, so entsteht an der Stelle eine zinnfarbige Legirung von Arsenik und Kupfer. Dieses letztere ist jedoch ein Versuch, der leicht miſslingt.

Uebrigens kann man zur weiteren Bestätigung der Probe eine kleine Portion der mit Alkali beinahe gesättigten Flüssigkeit, ehe das Kalkwasser zugesetzt wird, abnehmen und sie prüfen, *a)* mit Schwefelwasserstoffgas, welches, durchgeleitet, das Arsenik, wenn es darin enthalten sein sollte, reducirt und als gelbes Schwefelarsenik niederschlägt, und *b)* man schlägt die Salzsäure mit salpetersaurem Silber nieder, filtrirt und versetzt die saure silberhaltige Flüssigkeit, zur genauen Sättigung, mit sehr verdünntem Ammoniak, wobei, wenn sich Arsenik in der Flüssigkeit befand, ein leichter Niederschlag gebildet wird, welcher sich durch Ammoniak mit gelber Farbe auflösen läfst. Phosphorsäure macht auch mit Silber einen gelben Niederschlag, aber er läfst sich im Ammoniak weit schwerer auflösen, und die Flüssigkeit wird nicht davon gefärbt. Hiebei mufs man sich doch erinnern, dafs der Ueberschufs von Ammoniak den Auflösungen aller thierischen Stoffe in Säuren eine gelbliche Farbe giebt; diese Probe kann also zu vielen Irrungen Anlafs geben, wenn man sich nur danach richtet. *c)* Man macht die Flüssigkeit alkalisch durch ein wenig Alkali, und versetzt sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch Scheelisches Grün niedergeschlagen wird. Man führt als einen Beweis von der Unzuverlässigkeit dieser Reactionsproben an, dafs sie mit einem Absud von Zwiebeln nachgemacht werden können, welches in England zu einem medicinisch-gerichtlichen Versehen Anlafs gegeben hat. Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und macht alle andern überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages auf Kohle vor dem Löthrohr den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Nach dem Eintreffen aller dieser Umstände kann man mit Gewifsheit erklären, dafs der Verstorbene mit Arsenik vergiftet war. Ich mufs jedoch dabei erinnern,

dafs kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugnifs über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden war, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen ist, oder wenn sie nicht in der Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt war, um hierdurch allen Unterschleifen, die sonst das Interesse einzelner Personen vielleicht verursachen könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dafs ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten hat, sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a)* Brechmittel, die das Gift ausleeren; *b)* neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und *c)* involvirende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt, um ihr einen ekelhafteren Geschmack zu geben. Brechwurzel pafst gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat, auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man mufs das beim Erbrechen ausgeleerte einsammeln, um es untersuchen zu können, weil die gröfste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind dies die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht blofs auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giefsen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausge-

leert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenichten Säure zu arsenichtsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reitz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, daſs man zwischen der Giftigkeit des Salzes und des Schwefelarseniks eine Vergleichung gemacht hat. Sollte diese Vergleichung zum Vortheil des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelkali zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. $\frac{1}{4}$ Berliner Quart, Wasser auflöst. Darauf lasse man Thee mit Essig trinken, um das Schwefelwasserstoffgas im Magen zu entwickeln, so wie man es gegen zu starke Wirkungen von Quecksilbermitteln zu machen gewohnt ist. Neben allem diesen muſs man die involvirenden Mittel nicht sparen, unter welchen die Milch den ersten Platz einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Diese Empfindlichkeit fordert einen oft wiederholten Gebrauch von Opium und Milchdiät. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, daſs sehr alte, oft ohne bedeutend davon beschwert zu werden, Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

3. Chrom. (*Chromium.*)

Dieses Metall wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Fossil, Bleispath genannt, entdeckt, wobei er fand, daſs dieses Fossil chromsaures Blei war. Man hat nachher dieses Metall als einen Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien angetroffen.

Man erhält es in metallischer Form durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver auf gewöhnliche Weise. Es hat keine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff; seine Verbindungen mit dem Sauerstoff werden daher leicht wieder aufgehoben; aber es mifslingt oft, es in eine Kugel zusammengeflossen zu erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weifsgrau, etwas glänzend, spröde, und wird, nach Richter, vom Magnet schwach angezogen. Es wird sehr langsam oxydirt und erhält sich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, selbst sogar vom Königswasser nur unbedeutend; dies löst unter fortgesetztem Kochen nur sehr wenig davon auf.

Das Chrom hat drei Oxydationsstufen: Das Oxydul, das Oxyd und die Säure.

a) Das Chromoxydul ist ein grünes Pulver. Man erhält es, wenn die Säure oder ihre Verbindung mit Quecksilberoxydul geglüht wird, wobei die Säure einen Theil ihres Sauerstoffs verliert und das Oxydul zurückbleibt. Es bildet sich ebenfalls, wenn man das Metall stark glüht, wobei es an seiner Oberfläche eine Rinde bildet, welche das Metall gegen die weitere Einwirkung der Luft schützt. Man kann es aus chromsaurem Bleioxyd erhalten, wenn es mit einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol digerirt wird, wobei sich, auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure, Aether bildet, und salzsaures Chromoxydul sich in der spirituösen Flüssigkeit auflöst, während salzsaures Bleioxyd unaufgelöst zurückbleibt. Es wird auch aus chromsaurem Kali erhalten, wenn man dieses mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoff in die Auflösung leitet, wodurch die Chromsäure zum Oxyd reducirt wird; dieses wird von der Salzsäure in der Auflösung zurückgehalten, und kann nachher durch kohlensaures Kali daraus niedergeschlagen werden; der Niederschlag ist jedoch kohlensaures Chromoxydul. Schlägt man die Auflösung von salzsaurem Chromoxydul mit einem ätzenden Alkali nieder, so bekommt man einen graugrünen Niederschlag, der das Hydrat des Oxyduls ist. Dieses löst sich wieder auf, wenn

ein Ueberschuſs des kaustischen Alkali's zugesetzt wird, aber es schlägt sich wiederum nieder, wenn man die Auflösung eine Zeit lang kocht. Vom Ammoniak wird es sehr unbedeutend aufgelöst, weswegen man sich auch, um es niederzuschlagen, am liebsten desselben bedient. Das Hydrat des Chromoxyduls nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an, gerade als wenn es noch naſs war. Bis zu einem geringeren Grade von Hitze erwärmt, giebt es sein Wasser ab und wird dunkelgrün oder beinahe schwarz. So lange es sein Wasser behält, ist es in Säuren leicht auflöslich, aber nachdem dieses entwichen ist, löst es sich sehr langsam auf. Erhitzt man das wasserfreie Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, so geräth es, bei einer gewissen Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefäſsen auf gleiche Art *). Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst, sondern muſs, um von diesen wieder aufgelöst werden zu können, mit Salpeter oder mit Kali geschmolzen, und dadurch in Chromsäure verwandelt werden. In diesem Zustande ist das Chromoxydul bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode gewesen ist, in diesem Zustande erhält. Das Chromoxydul enthält beinahe 30 pC. Sauerstoff.

S c h w e f e l s a u r e s C h r o m o x y d u l ist in Wasser auflöslich. Zur Trockne abgedampft und gelinde gebrannt, wird es zersetzt, und wird nachher nicht mehr in Wasser aufgelöst. S c h w e f e l i c h t e S ä u r e löst auch das Oxydul sehr leicht auf. S a l p e t e r s a u r e s C h r o m o x y d u l ist grün;

*) Ich habe im ersten Theil beim Salzsäuresuperoxyd von dieser Erscheinung gesprochen.

es wird in Wasser leicht aufgelöst; geglüht wird es zersetzt, und der Rückstand ist grünes Oxydul. Die Salpetersäure kann, auch durch wiederholtes Kochen, das Chromoxydul nicht zur Säure oxydiren. Enthält das Gemenge ein Alkali, besonders Ammoniak, so entwickelt sich, wenn sie concentrirt wird, Stickstoffoxydgas, und die Auflösung ist roth. Alkalien schlagen Chromoxyd mit rothbrauner Farbe nieder. Man erhält auch dieses rothe Salz, wenn man salpetersaures Chromoxydul nur so gelinde erhitzt, daſs das Salz nicht völlig zersetzt wird. Salzsäure löst das Hydrat des Oxyduls leicht auf; die Verbindung ist grün; sie wird in Alkohol und Wasser leicht aufgelöst. Zur Trockne abgedampft, wird sie durch Glühen nicht zersetzt; es sublimirt sich eine kleine Portion mit rother Farbe. Sie wird nachher in Wasser völlig aufgelöst. Phosphorsaures Chromoxydul ist smaragdgrün und wird in Wasser leicht aufgelöst. Kohlensaures Chromoxydul hat man noch nicht erhalten können. Der graugrüne Niederschlag, den man von kohlensauren Alkalien aus neutralen chromsauren Salzen erhält, ist eine Verbindung von basischem kohlensauren Chromoxydul mit Chromoxydhydrat. Die Base ist zwischen beiden gleich getheilt, der Sauerstoff der Kohlensäure macht die Hälfte, und derjenige des Wassers den vierten Theil des im Oxydul enthaltenen aus. Kleesaures Chromoxydul ist ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung, in Masse gesehen, ins Amethystrothe spielt.

b) Das Chromoxyd ist dunkelroth oder braun. Man erhält es, auſser der beim salpetersauren Chromoxydul angeführten Art, auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schwefelichter Säure gemischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd giebt. Wird viel schwefelichte Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxydul, und die Flüssigkeit wird grün. Die rothe Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzigrothe Farbe von den Oxydulsalzen

unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydulsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Chromoxyd wird im Glühen zum Oxydul reducirt.

c) Chromsäure wird gebildet, wenn das Chromoxydul mit Salpeter, mit oxydirtsalzsaurem Kali, oder blofs mit Alkali geglüht wird; aber es bildet sich dann nicht in verschlossenen Gefäfsen, in welchen die Luft zu der geschmolzenen Masse keinen Zutritt hat. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet, und theils mit Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd verbunden vor. Im Allgemeinen bedient man sich zum Ausziehen der Chromsäure eines Fossils, Chromeisen genannt, welches von den Erzen dieses Metalls am gewöhnlichsten vorkommt, und welches eine Verbindung von Eisenoxyd mit Chromoxydul zu enthalten scheint. Man erhält daraus die Säure auf folgende Weise: 2 Th. feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und das Unaufgelöste, welches aus Eisenoxyd und nicht zerlegtem Steinpulver besteht, wird zum Abscheiden des Eisenoxyds mit Salzsäure digerirt, worauf das unaufgelöste Pulver aufs Neue mit Salpeter gebrannt wird. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Salpetersäure gesättigt und mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, bis dafs der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Der chromsaure Baryt wird auf ein Filtrum gesammelt, wohl gewaschen und in Salpetersäure aufgelöst, woraus die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird; dieses mufs jedoch mit solcher Genauigkeit geschehen, dafs nicht mehr, als was zum Niederschlagen nöthig ist, hinzugesetzt wird. Die Operation ist gehörig vor sich gegangen, wenn in der sauren Flüssigkeit weder Barytsalz, noch Schwefelsäure einen Niederschlag bilden. Man mufs etwas Barytsalz noch hinzusetzen, um die vielleicht überschüssig angewandte Schwefelsäure auszufällen. Die von Schwefelsäure und Baryterde so viel als möglich befreite Flüssigkeit wird bei gelin-

gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und aufs Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Säure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meissner hat gezeigt, dafs es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und dafs man die so bereitete Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsauren Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, dafs kein merklicher Ueberschufs von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und läfst sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Chromsäure endlich krystallisirt. Ob die mit Salpetersäure bereitete, nicht krystallisirende Chromsäure eine chemische Verbindung der Salpetersäure mit der Chromsäure sei, ist noch nicht ausgemacht; dafs aber die krystallisirte, aus Schwefelsäure und chromsaurem Baryt erhaltene krystallisirte Chromsäure eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure ist, hat Gay-Lussac bewiesen. Die isolirte Chromsäure ist daher bis jetzt noch unbekannt.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharfsauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schiefst nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an. Erhitzt man diese Säure, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt grünes oder braunes Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schweflichter Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Oxyd reducirt. Salzsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, salzsaures Superoxydul, und salzsaures Chromoxydul bleibt zurück. Ein Gemenge von Chromsäure und Salzsäure löst, so wie Königs-

wasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmählig zum Oxydul reducirt. Von Alkohol wird sie auch zersetzt und bildet dann Aether, besonders wenn eine andere Mineralsäure hinzukommt.

Neulich hat ein gewisser Brandenburg zu zeigen gesucht, daſs es keine Chromsäure giebt; aber Meisner und Döbereiner haben bewiesen, daſs die Versuche, auf welche er sich stützte, unrichtig waren.

Man hat die Zusammensetzung der Chromsäure nur durch indirecte Versuche ausfindig machen können; man hat bestimmt, wie viel Chromoxydul man von einem chromsauren Salze erhält, worin die Quantität der Base bekannt war, und aus dem Gewichtsverlust schloſs man auf den Sauerstoff, welchen die Säure bei der Verwandlung in Oxydul verloren hatte. Auf diese Art hat man gefunden, daſs die Säure auf derselben Quantität Metall doppelt so viel wie das Oxydul, oder auf Hundert Theile 45,87 Th. Sauerstoff enthält. Die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ davon oder 15,29, und in ihren basischen Salzen die Hälfte oder 22,935.

Die Chromsäure giebt mit allen Salzbasen eigene Salze, die mehrentheils von gelber oder rother Farbe sind, wovon dieses Metall seinen Namen erhalten hat, der aus dem griechischen Worte χρῶμα, Farbe, hergeleitet ist. Chromsaures Kali kann sowohl neutral als sauer erhalten werden. Ersteres ist citronengelb. Im Erwärmen wird es roth, erkaltet nimmt es seine gelbe Farbe wieder an; bei langsamer Abdampfung schieſst es in Krystallen an; es hat groſse Neigung zum Effloresciren und bildet beim schnellen Eintrocknen eine gelbe Salzmasse. Dieses Salz hat eine so starke färbende Kraft, daſs es, nach Thomsons Versuchen, 40,000mal seines Gewichts Wasser merklich gelb macht, und wird es mit 20mal so viel Salpeter gemischt, in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation des Salpeters eingedampft, so färbt sich dieses eben so gelb, wie das chromsaure Salz selbst. Es hat einen bitteren, unangenehmen Geschmack, der ganze 24

Stunden im Munde zurückbleibt. Es löst sich in kochendheifsem Wasser in allen Verhältnissen auf, und 100 Theile Wasser, von + 15° Temperatur, lösen $48\frac{1}{3}$ davon auf; durch diese grofse Auflöslichkeit erhält man die Verbindung, nachdem man das Chromeisen mit Salpeter geschmolzen hat und aus der Auflösung der geschmolzenen Masse den Salpeter hat herauskrystallisiren lassen, ziemlich rein. Im Alkohol ist es unauflöslich. Es schmilzt sehr langsam bei einer höheren Temperatur, und leuchtet mit grüner Farbe, so lange es geschmolzen ist. Saures chromsaures Kali hat eine tiefe, feuerrothe Farbe. Es schmeckt metallisch und bitter. Wasser von + 15° löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, aber es wird nicht in Alkohol aufgelöst. Im Glühen schmilzt es zur durchsichtigen, rothen Masse, die beim Erkalten orangengelb und halb durchsichtig wird. Nach Thomsons Versuchen ist das Kali darin mit doppelt so viel Säure gesättigt, als im neutralen Salze. Chromsaures Natron erhält man auf dieselbe Weise, sowohl sauer als neutral. Dieses ist gelb, die Krystalle desselben durchsichtig und im geringen Grade in Alkohol auflöslich. Chromsaures Ammoniak bildet beim Abdampfen eine gelbe Efflorescenz, wird bei einer erhöhten Temperatur leicht zersetzt und läfst bei Wiederauflösung das braune Oxyd zurück. Chromsaurer Baryt und Strontian sind unauflöslich und bilden ein blasses, citronengelbes Pulver. Chromsaurer Kalk ist in Wasser leicht auflöslich, und giebt bei der Abdampfung seidenähnliche Krystallschuppen von gelbbrauner Farbe. Chromsaure Talkerde ist leicht auflöslich und krystallisirt in grofsen, völlig durchsichtigen, topasgelben, sechsseitigen Prismen; gröfsere Krystalle dieses Salzes sind orangengelb. Chromsaure Beryllerde ist unauflöslich und gelb. Mit Ueberschufs von Säure giebt sie eine gelbe Auflösung, die zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, und die man nicht krystallisiren lassen kann. Mit Schwefelsäure gemischt, soll sie ein Doppelsalz mit zwei Säuren geben. Chromsaure Yttererde ist leicht auflöslich, und kry-

stallisirt in kleinen, gelben, rechtwinklichten Prismen oder Cuben. Die Salze, welche die Chromsäure mit den Metalloxyden giebt, werden, soweit sie bekannt sind, jedes an seinem Ort angeführt werden. Die meisten sind in Wasser unauflöslich, und werden, mit Entwickelung von oxydirtsalzsaurem Gas, in Salzsäure aufgelöst. In Salpetersäure sind sie gröſstentheils unauflöslich, aber sie werden sehr leicht aufgelöst, wenn ein wenig Alkohol oder sogar Zucker zugesetzt, und das Gemenge digerirt wird. Die Chromsäure wird dann zum Oxydul reducirt, und die Salpetersäure löst sowohl diese, als das Metalloxyd, womit die Chromsäure verbunden war, auf.

Schwefelchrom erhält man, wenn Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Chromoxydul, welches in einer Röhre von Porzellan weiſsglüht, geleitet werden. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel und salzsaures Chromoxydul zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Das Schwefelchrom ist hellgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbakken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das vom salzsauren Salze erhaltene hat eine losere Textur, und wird durch Reiben leichter metallisch. In offener Luft erhitzt, läſst es sich leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so daſs sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxydul befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Hydrothionalkali aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Hydrothionalkali schlägt das Hydrat des Chromoxyduls, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder. Schwefelchrom enthält den Schwefel in dem Verhältniſs, welches erfordert wird, um neutrales schwefelsaures Chromoxydul zu bilden, d. i. 46 pC. seines Gewichts.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Phosphor, Kohlenstoff und Boron, sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und mischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird, mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchgeseihet, mit einem Ueberschuſs von Salpetersäure versetzt und mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, womit sie in einer verstopften Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird davon zu Oxydul reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxydul abgeschieden wird.

Man bedient sich des Chromoxyduls in mehreren Fabriken als grüne Farbe zur Emaillen- und Porzellanmalerei. Es kann jeden Wärmegrad vertragen, ohne verdorben zu werden, welches oft mit den Oxyden des Kupfers geschieht. Eine grüne Emaille von Chromoxydul, auf Blättern von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Die Verbindung der Chromsäure mit Bleioxyd ist eine schöne und unveränderliche gelbe Malerfarbe, die fabrikenmäſsig bereitet und besonders zum Malen von Wagen angewandt wird.

4. Molybdän. (*Molybdaenum.*)

Dieses Metall wurde im Jahre 1788 von Scheele in einem graphitähnlichen Fossil entdeckt, welches man bis

zu seiner Zeit mit Graphit verwechselt hatte, und welchem er den griechischen Namen des Graphits, Molybdaena, gab. Dieses Fossil besteht aus Molybdän und Schwefel. Es giebt Molybdänsäure und Schwefelsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. Die Reduction der Molybdänsäure zum Metall gehört indessen Scheele nicht zu, sondern einem anderen schwedischen Chemiker, Hjelm, der mehrere Versuche damit angestellt hat. Außer diesem Fossil hat man auch Molybdän im molybdänsauren Blei gefunden.

Die Reduction des Molybdänmetalls geschieht auf gewöhnliche Art, und hat die nämliche Schwierigkeit, wie die Reduction des Chroms; es verliert ziemlich leicht seinen Sauerstoff, fordert aber möglichst strenge Hitze, um als geflossener König erhalten zu werden. Es wird sogar auf Kohle vor dem Löthrohr sehr leicht reducirt, besonders wenn man ein wenig Alkali zusetzt; aber man erhält es dann als ein stahlgraues Pulver, welches, wenn es gedrückt wird, Metallglanz annimmt. Das Metall hat eine weißgraue Farbe, und einen Glanz zwischen Zinn und Silber. Sein eigenthümliches Gewicht ist = 8,6. Es hat ein dichtes Gefüge, wenig Geschmeidigkeit, ist übrigens hart, und zerspringt unter dem Hammer. In trockener Luft erhält es sich unverändert, aber in Wasser oder in feuchter Luft wird es leicht oxydirt. Bei dunkeler Rothglühhitze läuft es mit mehreren Farben an, entzündet sich und verbrennt zu Molybdänsäure.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: ein Oxyd und zwei Säuren. Buchholz nimmt fünf an: Oxydul, Oxyd und drei Säuren; diese Anzahl ist jedoch, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu groß.

a) Das Oxyd wird auf folgende Art erhalten. Man erhitzt Schwefelmolybdän in einem offenen Gefäße, bis daß der Schwefel durchs Glühen verjagt und das Molybdän zur Säure oxydirt ist. Die geglühte Masse wird mit kaustischem Ammoniak digerirt, welches die Säure auflöst, indem es das noch unzersetzte Erz und Steinpul-

ver zurückläfst. Das erhaltene molybdänsaure Ammoniak wird zur Trockne abgedampft und in einem hessischen Tiegel eingelegt, wo es zur Zersetzung des Salzes geglüht wird, wonach man es unter einer Bedeckung von Kohlenpulver bis zum strengen Weifsglühen erhitzt. Das Ammoniak reducirt die Molybdänsäure zu Oxyd, und Wasser und Stickstoffgas entwickeln sich. Das gebildete Oxyd, nachdem es unter dem Kohlenpulver weifsglühend gehalten wird, nimmt ein krystallinisches Gefüge an. Das Oxyd besteht in diesem Zustande aus krystallinischen, metallglänzenden, kupferbraunen Schuppen, die den Glanz von polirtem Tomback haben. In einer sehr hohen Temperatur wird es weich, und sein eigenthümliches Gewicht ist nachher 5,666. Nach Bucholz, welcher beinahe allein das Verhalten des Molybdänoxyds zu Säuren studirt hat, soll die Salzsäure dieses Oxyd mit blauer Farbe auflösen, und mit Ammoniak soll diese Auflösung einen blauen Niederschlag geben. Salpetersäure verwandelt das Oxyd zur Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure geben grüne Auflösungen, die in der Kälte blau werden. Flufsspathsäure löst das Oxyd mit gelber oder grüngelber Farbe auf, und das Salz ist nach dem Eintrocknen blaugrün. Es wird nicht von Boraxsäure aufgelöst. Essigsäure und Benzoesäure geben blaue Auflösungen, die nach dem Eintrocknen ein blaues Pulver zurücklassen. Kleesäure giebt eine blaue Auflösung, die sich beim Abdampfen nicht niederschlägt. Die Weinsteinsäure verhält sich wie die Essigsäure. Wird Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich schweflichte Säure, und man erhält eine syrupdicke, gelbbraune Flüssigkeit, die durch Verdünnung mit Wasser braungelb wird. Verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure greifen das Metall nicht an, auch nicht im Kochen. Salpetersäure giebt mit dem Metall zuerst eine blafsrothe Auflösung, die nachher gelbbraun wird, und die, wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, einen fleischfarbigen Niederschlag absetzt. Nach Abdampfung giebt er einen schmutzig-rothgelben Rückstand, der einen schwachsäuer-

lichen, bitteren, metallisch zusammenziehenden Geschmack hat. Er wird mit einem kleinen Rückstand von Molybdänsäure in Wasser wiederaufgelöst, und die Auflösung schlägt mit Ammoniak ein bleiches, blaurothes Pulver nieder, welches in Wasser wiederaufgelöst wird, und dessen Eigenschaften noch nicht untersucht sind. Arseniksäure giebt mit Molybdänmetall nach 24 Stunden, ohne Wärme, eine braungelbe Auflösung, die nach Abdampfung und Wiederauflösung eine schöne blaue Farbe annimmt. Phosphorsäure löst auf die nämliche Weise eine Portion des Metalls auf. Die übrigen Säuren wirken äufserst schwach darauf.

b) Molybdänichte Säure wurde von Bucholz entdeckt. Man erhält sie, wenn 1 Theil Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure, oder 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure, in einem erwärmten Mörser mit ein wenig warmen Wasser zusammen gerieben werden, bis dafs die Masse eine gesättigte blaue Farbe erhalten hat; man kocht sie dann einige Minuten mit 8 bis 10 Th. Wasser und filtrirt sie. Der Rückstand wird auf dieselbe Art gerieben und ausgekocht, so lange die Flüssigkeit noch blau wird. Die erhaltene blaue Flüssigkeit wird in einer flachen Schaale von Porzellan schnell eingekocht, worin man vorher ein wenig Molybdänmetall oder Molybdänoxyd hineingelegt hat, um die Säure, welche sich beim Kochen bilden kann, wieder zu reduciren. Wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups erhalten hat, wird sie auf eine Theetasse gegossen und bei mäfsiger Hitze getrocknet.

Die molybdänichte Säure ist in Wasser leicht auflöslich und hat eine schöne blaue Farbe. Sie hat einen schwachsauren, metallischen, zusammenziehenden und etwas bitteren Geschmack. Sie röthet das Lackmuspapier und zerlegt die kohlensauren Alkalien in der Wärme. Im Glühen, oder mit Salpetersäure oxydirt, giebt sie Molybdänsäure. Die von der molybdänichten Säure gebildeten Salze haben eine blaue Farbe.

Molybdänichtsaures Kali wird erhalten, wenn

man molybdänichte Säure mit kohlensaurem Kali sättigt. Die Auflösung ist blau und hat einen bitteren, metallischen und einen dem Pech etwas ähnlichen Geschmack. Wird molybdänichte Säure mit kaustischem Kali gesättigt, so schlägt sich das neutrale Salz nieder, und wenn man, nachdem die unvollkommene Säure gesättigt ist, mehr kaustisches Kali zutröpfelt, so wird die Auflösung zuletzt farbenlos. Das herausgefällte blaue Pulver wird in reinem Wasser leicht wiederaufgelöst. Molybdänichtsaures Natron und molybdänichtsaures Ammoniak sind den vorhergehenden sehr ähnlich, aber ein Ueberschuſs von Alkali schlägt diese Salze nicht nieder, und die geringe Quantität des bei der Sättigung der unvollkommenen Säure erhaltenen blauen Niederschlages enthält kein Alkali. Diese Salze werden durch den Zutritt der Luft leicht oxydirt und in molybdänsaure Salze verwandelt. Die Verbindungen der molybdänichten Säure mit den Erden sind noch nicht untersucht.

c) Molybdänsäure erhält man, wenn Schwefelmolybdän bei der Rothglühhitze in einem offenen Gefäſse geröstet, und die neugebildete Säure, so wie ich es angeführt habe, mit kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Aus dieser Verbindung kann man sie gewinnen, entweder durch Glühen, oder durch Fällung mit Salpetersäure oder Essigsäure; man wäscht sie mit Wasser aus, trocknet sie, und schmilzt sie darauf in einem gläsernen Gefäſse oder in einem Platinatiegel. Man kann sie auch erhalten, wenn man das durch Glühen des Ammoniaksalzes gewonnene Oxyd bis zur Trockne mit Salpetersäure kocht und schmilzt. Die Säure, die man nach der zuerst angeführten Methode erhält, ist weiſs; die letztere hat dagegen eine gelbliche Farbe. Bucholz hält sie daher für zwei verschiedene Oxydationsstufen, wofür sich jedoch kein hinreichender Grund anführen läſst. Er sieht die mit Salpetersäure erhaltene als weniger oxydirt, als die präcipitirte, an. Diese Säure bildet sich auch, wenn die unvollkommene Säure in einem offenen Gefäſse stehen bleibt, wobei sie allmählig eine grüne, und

endlich eine gelbe Farbe annimmt. Wärme beschleunigt sehr die Oxydation.

Die Molybdänsäure ist pulverförmig, weifs, hat 3,49 eigenth. Gewicht und einen metallischen Geschmack. Sie schmilzt bei einer höheren Temperatur, und sublimirt sich in weifsen, glänzenden Nadeln oder Schuppen. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer strahligen, weifsgrauen Masse. In der inneren Flamme des Löthrohrs wird sie blau, aber sie verliert in der äufseren wieder ihre Farbe. Sie wird in 570 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Die Auflösung hat einen schwachsauren Geschmack. Ihre Auflösung wird von verschiedenen Metallen und Metalloxydulen, z. B. von denen des Eisens und des Zinns, auch von Schwefelwasserstoffgas, zur molybdänichten Säure reducirt. Sie besteht aus $\frac{2}{3}$ Metall und $\frac{1}{3}$ Sauerstoff, oder, in genauer ausgedrückten Zahlen, aus 66,613 Theilen Metall und 33,387 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 11,129.

Weder die Zusammensetzung der molybdänichten Säure, noch die des Oxyds, sind durch Versuche ausgemacht; aber wir schliefsen aus der Zusammensetzung der Säure, dafs 100 Theile des Metalls im Oxyd 16,7, in der unvollkommenen Säure 33,4 Theile, und in der Säure 50,12 Theile Sauerstoff aufnehmen, d. i. dafs der Sauerstoff sich wie 1,2 und 3 in diesen Verbindungen verhält.

Molybdänsaures Kali ist in Wasser leicht auflöslich, und bildet Krystalle, die in der Luft nicht verändert werden; es hat einen metallischen und zusammenziehenden Geschmack. Säuren schlagen daraus ein schwerauflösliches saures Salz nieder, welches in 4 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. Dieses Salz schmilzt im Glühen und giebt nach der Abkühlung eine Masse, die eine schöne gelbe Farbe hat. Man erhält das saure Salz leicht, wenn das Molybdänerz mit Salpeter geglüht, die erhaltene Salzmasse aufgelöst und mit Salpetersäure niedergeschlagen wird. Molybdänsaures Natron krystallisirt beim Abdampfen in grofsen Krystallen, die an der Luft verwittern.

Es giebt, mit Säuren gemengt, einen Niederschlag von saurem molybdänsauren Natron. Molybdänsaures Ammoniak ist ein leichtauflösliches, krystallisirendes Salz. Mit Salpetersäure niedergeschlagen, behält es, nach Trommsdorfs Angabe, sowohl Salpetersäure als Ammoniak, wovon man es nur durch Glühen reinigen kann. Molybdänsaurer Baryt, Strontian und Kalk sind unauflöslich. Molybdänsaure Talkerde ist ziemlich leichtauflöslich und hat einen bitteren Geschmack. Molybdänsaure Thonerde ist unauflöslich. Die übrigen Verbindungen sind unbekannt.

Schwefelmolybdän kommt in der Natur fertig gebildet vor, ist krystallisirt, bleigrau, glänzend, schuppig oder blätterig. Es ist fett im Anfühlen und biegsam. Sein eigenthüml. Gewicht ist 4,138 bis 4,569. Geglüht ist das Schwefelmolybdän in verschlossenen Gefäſsen unveränderlich, oxydirt sich aber in offener Luft oder mit Salpeter gemengt. Das geschieht auch, wenn es mit Salpetersäure oder Königswasser gekocht wird. Es wird, sowohl im Kochen als im Schmelzen, vom Kali aufgelöst; löst man es danach in Wasser auf, und mischt es mit einer Säure, so schlägt sich eine schwarzbraune Masse nieder, die von mehr zugegossener Säure nicht verändert wird. Schwefelwasserstoffhaltige Alkalien schlagen Molybdänauflösungen mit einer chocoladenbraunen Farbe nieder und lösen den Niederschlag wieder auf, wenn sie in Ueberschuſs zugesetzt werden und das Gemenge erwärmt wird. Von concentrirtem Hydrothionalkali wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; die Auflösung ist roth. Das auf dem nassen Wege bereitete Schwefelmolybdän löst sich, nach dem Auswaschen der Säure, in reinem Wasser, womit es hernach übergossen wird, auf, und dieses erhält davon eine dunkelbraune Farbe. Schwefelwasserstoffgas, bei einer höheren Temperatur durch molybdänsaures Ammoniak geleitet, schlägt Schwefelmolybdän nieder. Schwefelmolybdän enthält 33,4 pC. Schwefel, und ist, der Zusammensetzung nach, der molybdänichten Säure proportional.

Molybdän verbindet sich auch mit dem Phosphor, aber weder diese Verbindung, noch die, welche es mit anderen Metallen giebt, ist gehörig untersucht. Bisher ist dieses Metall nur zu einer blauen Miniatur-Farbe, blauer Carmin genannt, angewandt worden. Diese Farbe besteht aus molybdänichtsaurem Zinnoxydul. Man hat versucht, Seide damit zu färben; sie erhält eine schöne, aber nur lichtblaue Farbe. Einige Versuche, das Schwefelmolybdän, wie den Graphit, als Bleistifte anzuwenden, wollten nicht gelingen.

5. Wolfram. (*Wolframium.*)

Dieses Metall kommt in verschiedenen, aber vorzüglich in zwei Mineralien vor, von welchen das eine den Namen Tungstein (Schwerstein) hat, und aus Kalkerde und Wolframsäure besteht; das andere, Wolfram genannt, ist aus wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, die ein Doppelsalz bilden, zusammengesetzt. Scheele untersuchte das erstere dieser Mineralien, und fand, dafs es eine eigene Säure enthielte, die er Tungsteinssäure nannte; Bergman vermuthete, dafs sie eine metallische Säure wäre, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu einem Metall, welches zuerst den Namen Tungstein erhielt, aber nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden wurde, nachher Wolfram genannt wurde. Einige Chemiker haben es zu Scheele's Andenken *Schelium* genannt. Dieser Name ist der schwedischen Sprache weniger anpassend, und die Unsterblichkeit unseres Landsmanns bedarf nicht dieser Stütze. Ich habe es also am besten gefunden, den Namen Wolfram zu behalten.

Die Reduction des Wolframmetalls aus seinen Oxyden, hat dieselbe Schwierigkeiten, wie die Reduction von Molybdän und Chrom. Es giebt den Sauerstoff leicht ab, aber es fordert eine äufserst heftige Hitze, um in geflossenen Metallkörnern erhalten werden zu können. Vor dem Löthrohr erhält man es auf dieselbe Weise, wie Mo-

lybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Aus wolframsaurem Ammoniak hat Klaproth es mit Zink reducirt, und es als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dafs es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platina, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im Glühen entzündet es sich und brennt.

Man nimmt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen an, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

a) Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer glühenden Röhre von Porzellan, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft nicht verändert wird, aber welches, erhitzt, sich leicht entzündet und wie Feuerschwamm brennt, wobei es in Säure verwandelt wird. Für sich wird es nicht in Säuren aufgelöst, aber wenn es in einer sauren Flüssigkeit gebildet wird, z. B. wenn man Zink oder Zinn in eine saure Auflösung von Wolframsäure legt, wird es von der Säure mit blauer Farbe zurückgehalten. Wenn man z. B. vor dem Löthrohr Wolframsäure in saurem phosphorsauren Natron auflöst und Reductionsfeuer giebt, so erhält man phosphorsaures Wolframoxyd von einer sehr schönen blauen Farbe. Es besteht aus 85,79 Theilen Metall und 14,21 Theilen Sauerstoff.

b) Die Wolframsäure erhält man aus dem Wolfram oder aus dem Tungstein auf die Weise, dafs das Steinpulver mit 2 Th. kohlensauren Alkali, unter oft wiederholtem Umrühren, geschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird darauf pulverisirt und in Wasser aufgelöst, wonach das Unaufgelöste mit siedendheifsem Wasser ausgelaugt wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salpeter-

säure niedergeschlagen, wobei die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden wird. Bucholz hat gezeigt, daſs diese Säure auf die Art nicht von anhängender Salpetersäure und Alkali gereinigt werden kann, und sie vielmehr als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen sei. Ich habe folgende Bereitungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Hydrothionammoniak aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemengt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist; eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blasses, orangengelbes Pulver. In strenger Hitze wird es ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Es erhält auch eine grüne Farbe, wenn es eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,12. In Wasser wird es nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird es mit einer Säure auf wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure und Wolframsäure bilden eine weiſse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder herausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Salzsäure ähnelt der mit Schwefelsäure. Ich habe das Verhalten der anderen Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Wird wolframsaures Ammoniak durch Glühen in einer Retorte zersetzt, so bleibt ein schönes indigblaues Pulver zurück. Behandelt man dieses Pulver mit Aetzkali, so löst es sich allmählig auf und giebt ein wolframsaures Salz. In offenen Gefäſsen bis zum Glühen erhitzt, nimmt es eine gelbe Farbe an, wobei es jedoch nicht mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{3}$ pC. an Gewicht zunimmt. Ueber die Natur dieses Körpers wage ich nichts zu bestimmen. Diese Zunahme des Gewichts scheint gar zu geringe zu sein, um eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd in irgend einem bestimmten Verhältniſs anzudeuten. Verliert vielleicht der blaue Körper durchs Verbrennen eine andere Substanz, die dem Gewicht des Sauerstoffs, den er aufnimmt, beinahe entspricht?

Die Wolframsäure enthält 19,9 pC. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff wie im Oxydul verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 6,633. Sie giebt mit den Alkalien auſserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloſs die Hälfte von dem beträgt, den die Base in neutralem Salze enthält, das ist = 3,316, ohne daſs die Salze deswegen als Säure reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Fall wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren als Säure; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselerde oder sogar Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umgeschmolzen wird. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim

Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Wolframsaures Kali wird erhalten, wenn man Wolframsäure in kochender Lauge auflöst, es wird beim Abdampfen als ein weifses Pulver oder in kleinen Krystallen niedergeschlagen. Es hat einen brennenden alkalischen Geschmack, ist in Wasser leicht auflöslich und nimmt aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Zusatz einer Säure wird saures wolframsaures Kali aus der Auflösung niedergeschlagen. Dieses letztere Salz wird in 20 mal so viel kochendem Wasser aufgelöst, hat einen eigenen sauren Geschmack und röthet das Lackmuspapier. Scheele sah es Anfangs für die reine Säure an. Wolframsaures Natron bildet Krystalle, die an der Luft nicht verändert werden. Es hat einen scharfen Geschmack und wird in 2 Thn. kochendheifsen und in 4 Thn. kalten Wassers aufgelöst. Von Säuren soll es zum dreifachen Salze, welches aus zwei Säuren und einer Base besteht, gefällt werden. Wolframsaures Ammoniak krystallisirt unter Abdampfung theils in kleinen Schuppen, wie Boraxsäure, theils in Nadeln. Es hat einen metallischen Geschmack, ist in der Luft unveränderlich, und giebt nach dem Glühen Wolframsäure. Wolframsaure Baryterde ist unauflöslich, wolframsaure Kalkerde ebenfalls; sie kommt unter dem Namen Tungstein im Mineralreich vor. Wolframsaure Talkerde ist in Wasser schwer auflöslich, krystallisirt in Schuppen, und schmeckt wie die vorhergehenden. Wolframsaure Thonerde ist unauflöslich.

Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure. Man erhält die erstere Verbindung, wenn Wolframsäure mit 6 Theilen Zinnober gemischt, in einem Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Man kann sie auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt oder Schwefel-

was-

wasserstoffgas in einer weißglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Sie bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, loses Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen läßt. Sie enthält 25 pC. Schwefel. Die höhere Schwefelungsstufe kann nur auf nassem Wege erhalten werden, wenn man Wolframsäure in Hydrothionkali auflöst und es dann mit einer Säure ausfällt. Diese Verbindung ist schmutzig-hellgelb und ein Wenig in Wasser auflöslich, welches davon eine gelbe Farbe erhält. Versetzt man die Flüssigkeit, woraus diese Verbindung niedergeschlagen wird, noch ehe sie völlig ausgefällt ist, mit Hydrothionammoniak, so erhält sie eine indigblaue Farbe, ohne niedergeschlagen zu werden. Nach der Abdampfung nimmt sie wieder eine gelbe Farbe an und setzt Schwefelwolfram ab. Dieses wird beim Trocknen dunkler von Farbe, giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen erst ein wenig Wasser und darauf seinen Ueberschuß von Schwefel ab, und läßt Schwefelwolfram in Minimum zurück. — Das Wolfram kann auch mit dem Phosphor verbunden werden, aber die Verbindung ist noch nicht untersucht. Das Verhalten des Wolframs zum Kohlenstoff ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das vorher erwähnte Metall von Kohle so bedeutend verunreinigt, daß ein zu einem Korn zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt ist. Mit anderen Metallen läßt es sich zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

6. Antimon. (*Stibium. Antimonium.*)

Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es dann und wann im gediegenen Zustande, bisweilen oxydirt, und am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind sehr lange bekannt gewesen, obgleich Basilius Valentinus der erste ist, der einer Reduction zum Metall erwähnt hat. Es hat bei den Al-

chimisten so viele Aufmerksamkeit gewonnen, daſs gewiſs kein Metall, nicht einmal das Quecksilber und das Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind jedoch unsere Kenntnisse, die wir von diesem Metall haben, noch nicht vollständig.

Man erhält Antimon am leichtesten metallisch nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und 1½ Th. Salpeter, werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nur in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel hineingeworfen, und nach beendigter Verpuffung läſst man es noch im Feuer, bis daſs es vollständig geschmolzen ist. Je schneller dieses geschieht, je weniger Antimon geht verloren. Man kann nachher die geschmolzene Masse ausgieſsen, wobei das Salz auf einer steinernen Platte ausgeschlagen, und das geschmolzene Metall, welches am Boden des Tiegels liegt, in eine kegelförmige Form von Metall, die man Gieſspuckel zu nennen pflegt, gegossen wird. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, wonach dieser zerschlagen und der Metallklumpen wieder herausgenommen wird. Der Kohlenstoff in der Weinsteinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und als schwerer in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückgelassene Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist. — Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weiſsglühen und wirft eine bestimmte Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn

auch diese weifsglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Aber auch das auf erstgenannte Art erhaltene Metall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arsenik. Um es völlig rein zu erhalten, wird es zum feinen Pulver gestofsen und mit der Hälfte seines Gewichts, oder, wenn es sehr unrein ist, mit gleichen Theilen Antimonoxyd gemischt und damit in einem Tiegel geschmolzen. Die fremden Einmischungen, welche zum Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft als das Antimon haben, oxydiren sich auf Kosten des Oxyds, und der gesammelte Regulus ist dann rein.

In seinem reinen Zustande hat das Antimon eine silberweifse Farbe (die bei dem im Handel vorkommenden mehr zinnweifs ist), vielen Glanz und eine strahlige, blätterige Textur. Das auf die so eben genannte Art gereinigte Metall ist feinblätterig oder körnig im Bruch, wogegen das im Handel vorkommende, weniger reine, oft so sehr blätterig ist, dafs die Blätter beinahe Durchgänge sind. Man erhält es leicht krystallisirt, wenn man es langsam erkalten läfst, und, wenn die Oberfläche erstarrt ist, den noch in der Mitte flüssigen Theil abgiefst. Die primitive Form der Krystalle ist, nach Haüy, die octaëdrische. Hat man Antimon, um es erkalten zu lassen, in ein kegelförmiges Gefäfs gegossen, so ist es sternförmig krystallisirt, mit Strahlen, die von der Achse ausgehen. Es ist spröde und leicht zum Pulver zu reiben. Sein eigenthümliches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft wird es nicht verändert. Im Weifsglühen läfst es sich überdestilliren, und man giebt die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur zu + 425 an.

Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es ins Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt unter Ausstofsen eines weifsen Rauchs, der sich auf den

kälteren Körpern, wovon es umgeben ist, condensirt und öfters in weifsen glänzenden Krystallen anschiefst, die vorher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Läfst man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf Kohle vor dem Löthrohr, bis das Metall ins Kochen gerathen ist, und läfst es dann auf den Fufsboden niederfallen, so entsteht aus der in Strahlen zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft theilt übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit dem Wismuth und besonders mit dem Zinn. Läfst man die völlig weifsglühende Kugel auf der Kohle liegen, so verbrennt sie mit Lebhaftigkeit. Es setzen sich blätterige Krystalle auf die Kohle herum und bilden ein Netzwerk von Krystallen rund ums Korn, welches man durch die Zwischenräume der Krystalle noch brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser, das Antimon als positiven Leiter anwendet, werden von der Oberfläche des Metalls graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Es scheint, als wären diese ein Suboxyd. Uebergiefst man sie mit Salzsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Salzsäure hält Antimonoxyd aufgelöst.

Man erhält das Oxyd, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydulsalz mehreremal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht auf Lackmuspapier als Säure reagirt. Es bildet dann ein weifses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man salzsaures Antimonoxyd im Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyde verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält

kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefäſse an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zum weiſsen Oxyd. Geglüht schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die veraltet ein perlgraues Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base der Antimonsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zum Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäſsen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es kommt im Mineralreich vor und zwar gewöhnlich krystallisirt.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergieſst man so eben aus salzsaurem Antimon mit Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der gröſsere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt. — Das Antimonoxyd enthält 15,68 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht ein Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate aus. Man erhält es dazu hinreichend rein, wenn Schwefelantimon geröstet wird, bis daſs aller Schwefel verbrannt ist, worauf der Rückstand mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau gemischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt wird. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muſs im Bruch krystallinisch, aber nicht

glasig sein; im letzteren Fall enthält es sonst Schwefelantimon. Die Erklärung dieser Operation ist, daſs Antimon durch die Röstung zur antimonichten Säure reducirt wird, die durch Umschmelzung mit Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt.

Antimonichte Säure erhält man, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von Schwefelantimon. Sie ist schneeweiſs von Farbe, aber sie nimmt erhitzt eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läſst sich weit langsamer, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohr auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weiſser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonichte Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 pC. reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, als Säure zu reagiren. Die wasserhaltige antimonichte Säure wird von der Salzsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Die antimonichte Säure enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. i. 4,97. Das Antimon ist darin mit $1\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Mischt man sie genau mit metallischem Antimon, und erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäſse, so wird sie zum Oxyd reducirt, schmilzt und nimmt noch $\frac{1}{8}$ so viel Antimon auf, als sie vorher enthielt.

Antimonichtsaure Salze werden auf folgende Art erhalten: Man schmilzt antimonichte Säure mit

überschüssigem kaustischen oder kohlensauren Kali oder Natron, übergiefst die erhaltene Masse mit Wasser, wäscht das Unaufgelöste einige Mal mit kaltem Wasser aus, und kocht sie dann mit Wasser. Beinahe alle metallische Säuren, die in Wasser schwerauflöslich sind, so wie die Antimonsäure, die Wolframsäure, die Tantalsäure, haben die Eigenschaft, dafs ihre Verbindungen mit Alkali sich in einer Flüssigkeit, die überschüssiges Alkali enthält, beinahe gar nicht auflösen lassen, und dieses kann also durch Wasser davon ausgezogen werden. Der Rückstand giebt nachher dem Wasser, worin er gekocht wird, ein neutrales Salz ab, welches, durch doppelte Zersetzung mit den Basen anderer Salze, die Verbindung der angewandten Säure mit diesen Basen darstellt. Antimonichtsaures Kali kann durch Abdampfung nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zur gelblichen Salzmasse ein, die in Wasser wiederaufgelöst wird, und zugleich alkalisch und metallisch schmeckt. Säuren, sogar Kohlensäure, schlagen daraus saures antimonichtsaures Kali nieder, welches von der überschüssigen Säure zersetzt wird. Antimonichtsaures Natron ist in Wasser leicht auflöslich, aber man hat es nicht weiter untersucht. Antimonichtsaures Ammoniak wird durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt, die Base verfliegt, und man erhält ein weifses Pulver, welches saures antimonichtsaures Ammoniak ist. Antimonichtsaurer Baryt ist in Wasser schwerauflich. Man erhält ihn in Nadeln krystallisirt, wenn eine verdünnte, kochendheifse Auflösung von antimonichtsaurem Kali, in sehr geringen Mengen, z. B. so wie sie durch ein Filtrum tröpfelt, zu einer ebenfalls kochendheifsen und nicht concentrirten Auflösung von salzsaurem Baryt hinzugesetzt wird; er setzt sich dann gewöhnlich auf der Röhre des Trichters in silberglänzenden, platten Nadeln an, und wird an der Luft nicht verändert. Säuren ziehen die Base aus und lassen die antimonichte Säure unaufgelöst. Die Verbindungen dieser Säuren mit den übrigen alkalischen und eigentlichen Erden, sind bisher

nicht weiter untersucht, als dafs sie durch doppelte Zersetzung in der Form von weifsen, unauflöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Die Antimonsäure wird erhalten, wenn Antimon in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man concentrirte Salpetersäure zusetzt und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis dafs alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blafsgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Ueberschüssig zugesetzte Säuren schlagen aus der Verbindung ein weifses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet und auf dem nassen Wege, sowohl von der Salzsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn man Antimon mit 4 mal seines Gewichts Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 pC. ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in ein blasses, aber reines Citronengelb, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonichte Säure verwandelt. Die Antimonsäure enthält 23,66 pC. Sauerstoff, und das Metall nimmt darin $1\frac{2}{3}$ mal so viel Sauerstoff wie im Oxyde auf. Der Sauerstoff in ihren 3 bestimmten Oxydationsstufen verhält sich also, wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732.

Antimonsaures Kali wird am leichtesten erhalten, wenn ein Theil Antimon oder Schwefelantimon mit

6 Theilen seines Gewichts Salpeter gemischt und detonirt wird. Die Masse wird zuerst mit kaltem Wasser ausgelaugt und darauf mit Wasser gekocht, wobei der Rückstand unter fortgesetztem Kochen zersetzt wird. Wasser löst also ein neutrales Salz auf und ein saures Salz bleibt unaufgelöst zurück. Die Auflösung in Wasser ist farbenlos und hat einen schwachen, metallischen, aber gar nicht alkalischen Geschmack, wenn die Masse im Anfange richtig ausgelaugt war. Sie reagirt auch kaum merklich alkalisch. Zur Consistenz von Honig abgedampft, bildet sie an der Oberfläche eine dünne Haut von kleinen Krystallkörnern, und wenn man sie dann erkalten läfst, so gesteht sie zur weifsen Salzmasse; aber wenn statt dessen die Abdampfung fortgesetzt wird, so trocknet sie zur honiggelben, durchsichtigen, hie und da geborstenen Masse ein, die, nach dem endlichen Verjagen der ganzen Quantität des darin enthaltenen Wassers, wieder weifs wird. Sie löst sich in kaltem Wasser nur langsam, aber in kochendem bald und vollkommen auf. Von allen Säuren, auch von der Kohlensäure, wird sie niedergeschlagen, und der Niederschlag ist saures antimonsaures Kali. Man erhält dieses Salz auch bei der Bereitung des neutralen, wobei es vom kochenden Wasser nicht aufgelöst wird. Das Kali nimmt darin doppelt so viel Säure auf, als im neutralen Salze. In den Officinen hat man ein Präparat, welches vormals *Calx antimonii elota* genannt wurde, und welches man erhält, wenn 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen Salpeter geglüht und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Es enthält sowohl saures antimonsaures, als saures antimonichtsaures Kali. Die Pharmarcopoe schreibt vor, dafs die Masse bei der Bereitung nicht schmelzen darf. Dies darf deswegen nicht geschehen, weil sonst die noch nicht zersetzte Salpetersäure von der Antimonsäure ausgejagt wird, und ein neutrales Salz würde gebildet werden, wovon der gröfste Theil sich beim Waschen auflösen würde. Antimonsaures Natron ist noch nicht untersucht. Antimonsaures Ammoniak wird erhalten, wenn die was-

serhaltige Säure mit kaustischem Ammoniak digerirt wird. Es wird durch Abdampfung zersetzt, und setzt saures antimonsaures Ammoniak als ein weifses Pulver ab, welches das Lackmuspapier röthet, und destillirt, mit Hinterlassung der Säure, Ammoniak und Wasser giebt. Antimonsaurer Baryt ist in einem geringen Grade in Wasser auflöslich. Er wird als eine weifse nicht krystallinische Masse gefällt, die in der Luft nicht verändert und durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Antimonsaure Kalkerde ist sehr wenig in Wasser auflöslich, und bildet, wenn man sie durch doppelte Zersetzung erhält, ein Krystallmehl, welches sich an den Boden und an die inwendige Seite des Glases, ganz so wie kohlensaurer Kalk, ansetzt. Die Verbindung der Antimonsäure mit den übrigen Erden ist nicht weiter untersucht, als dafs sie mit ihnen weifse Niederschläge giebt. Säuren ziehen die Base aus allen diesen Salzen und lassen wasserhaltige Antimonsäure zurück.

Sowohl die antimonsauren, als die antimonichtsauren Metallsalze, die ich weiterhin, jedes bei seiner Base, anführen werde, haben eine, mehreren darunter gemeinschaftliche Eigenschaft, welche darin besteht, dafs wenn sie, nach Verjagen des Krystallwassers, durch gelinde Hitze einer Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erleiden; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vorher gewöhnlich dunkele Farbe wird blafs, beinahe weifs, und Säuren, wovon sie mit Leichtigkeit zersetzt werden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Man erkennt hier ganz dasselbe Verhalten, welches wir schon beim Chromoxydul und bei der Zirkonerde bemerkt haben, und dessen Erklärung mit der bei diesen von mir angeführten übereinstimmend zu sein scheint. Der Versuch gelingt am besten mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Zinkoxyd.

Schwefelantimon findet sich in der Natur fertig gebildet, und als solches kommt das Antimon am gewöhn-

lichsten vor. Man kann es aus metallischem Antimon und Schwefel, wie gewöhnlich, durch Mitwirkung der Kunst erhalten, und die Verbindung wird von einer schwachen Verbrennungs-Erscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonichte Säure mit gleichen Theilen Schwefel gemischt und erhitzt werden, wobei schweflichte Säure entweicht und Schwefelmetall zurückbleibt. Das im Handel vorkommende Schwefelantimon reinigt man auf die Art von der Bergart, daſs man das Erz in steinerne Krüge gelegt hat, die über andere in der Erde niedergegrabene Krüge gestellt sind. Darauf legt man Feuer um die obersten, wodurch das Schwefelantimon geschmolzen und durch ein im Boden der Krüge befindliches Loch in die unteren flieſst; die ungeschmolzene Bergart bleibt in den oberen zurück. Das erhaltene Produkt kommt im Handel unter dem Namen von *Antimonium crudum* vor. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches beinahe immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält. Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen und destillirt in verschlossenen Gefäſsen unverändert über. In concentrirter Salzsäure wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional, daher muſs es 27,23 pC. Schwefel enthalten.

Schwefelantimon kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Hydrothionkali niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall umgeändert wird, und es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Schwefelantimon ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Hydrothionalkali auflös-

lich, aber in weit gröſserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiſs, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen groſsen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes mineralis* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat *). Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines basisches kohlensaures Kali wird mit $2\frac{2}{3}$ Theilen feingeriebenen Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig flieſst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bilden sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde, wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, und welches sich mit dem Ueberbleibsel des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Doppelsulfuritum verbindet, worin das Antimon 3mal so viel Schwefel als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem

*) Dies auf die letztgenannte Weise bereitete Schwefelantimon hat eine dunklere, ins Braune gehende Farbe, weswegen man es immer für verschieden hält von dem feuerrothen Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer Auflösung des Antimonoxyds bewirkt. Buchner hat gezeigt, daſs wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter *Kermes mineralis*, mit *Cremor tartari* behandelt, Brechweinstein giebt, und daher als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd angesehen werden muſs, worin aber der Oxydgehalt geringer sein soll, wie in dem unten zu beschreibenden *Crocus antimonii*. Daſs der *Kermes mineralis* eine solche Zusammensetzung haben kann, ist gar nicht unwahrscheinlich. So viel ist doch gewiſs, daſs der ganz frisch bereitete Kermes von Hydrothionalkali in der Farbe gar nicht verändert wird, und daſs der auf nassem Wege bereitete Crocus augenblicklich dadurch in Kermes verwandelt wird, indem es das Antimonoxyd zersetzt.

leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugezetztes Wasser wird dieses Doppelsulphuritum zersetzt; es löst sich Schwefelkalium entweder unverändert, oder als Hydrothionkali, in der Flüssigkeit auf, und bringt eine Portion Schwefelantimon in der Flüssigkeit mit, dessen Menge gröſser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Südhitze als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem eigenen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt er eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis daſs nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf dem nassen Wege bereitete Schwefelantimon, oder der *Kermes mineralis* der Pharmaceuten, wird sehr häufig als ein inneres Heilmittel benutzt. Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke stehen läſst, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimo-

nichten Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, und theils dadurch gebildet hat, daſs während der Zeit, daſs die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, und dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welcher dadurch einen Ueberschuſs von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. Diese hellere Verbindung, die auch in der Pharmacie benutzt wird, ist *Sulphur auratum antimonii* genannt, und als eine Mischung von Kermes mit Schwefel angesehen worden, weil sie bei ihrer Auflösung in concentrirter Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt und Schwefel zurückläſst *); aber sie giebt diesen Schwefel ab, weil das Antimon, bei seiner Oxydation zum Oxyd auf Kosten des Wassers, nicht die zur Aufnahme des Schwefels hinreichende Menge Wasserstoff entbindet. So wie sie gewöhnlich in der Pharmacie vorkommt, ist sie jedoch ein Gemenge von Kermes mit der hier erwähnten rötheren Verbindung. Da es bisweilen nöthig ist, *Sulphur auratum* in einer gröſseren Quantität zu bereiten, als die, worin es als Nebenprodukt bei der Bereitung von Kermes erhalten wird, so schmilzt man gewöhnlich 10 Th. basisches Kohlensaures Kali, 20 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Schwefel zusammen, löst die Masse in Wasser auf und schlägt sie mit verdünnter Schwefelsäure nieder.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit basischem kohlensauren Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die des Schwefels gebildet wird, so

*) Man behauptet, daſs sie auch durch Digestion mit flüchtigen Oelen, z. B. Terpenthinöl, auf eine solche Art zersetzt werden soll, daſs das Oel den Schwefel auszieht und gewöhnliches Schwefelantimon zurückläſst.

sollte man erwarten, daſs die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonichten Säure völlig würde zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, daſs die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, daſs der gröſsere Theil des antimonichtsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daſs eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daſs die ganze Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonichten Säure bei dieser Operation, hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefäſsen davon, daſs sich eine Portion metallischen Antimons abscheidet, welche in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zum Oxyd und nicht zur antimonichten Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff, welcher das Antimon, um antimonichte Säure zu bilden, aufnimmt, entspricht. Wenn die Operation in verschlossenen Gefäſsen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt. Wird Schwefelantimon in verschlossenen Gefäſsen mit einer weit gröſseren Quantität basischen kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die

ganze Portion des Schwefelantimons in der Auflösung mitfolgt, ist zwiefach: erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in basischem kohlensauren Kali auflöslich ist.

Basisches kohlensaures Kali schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in groſsem Ueberschuſs vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, oder als ein in Schwefelantimon aufgelöstes Doppelsulfuretum von Kalium und Antimon anzusehen.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium oder mit Hydrothionkali auf, und 49 Theile vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in der Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt ward. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält, aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefäſsen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmählig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber in Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Salzsäure,

säure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daſs sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon, oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Hydrothionammoniak übergieſst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Schwefelantimon und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelantimon Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daſs das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Schwefelantimon in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermaſsen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Schwefelantimon mit einer einigermaſsen concentrirten Auflösung von Hydrothionalkali, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei die Menge des Alkali's, welche das Schwefelmetall aufnimmt, die Hälfte seines Schwefelwasserstoffs verliert; aber man kann auf diese Weise das Hydrothionalkali nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Hydrothionkali behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Da-

gegen wird weder die antimonichte Säure, noch die Antimonsäure davon verändert, aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonichtsaurem Alkali mit Hydrothionalkali, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Diese Eigenschaft der Säuren des Antimons macht eine leichte Art aus, sie auf dem nassen Wege vom Oxyd zu unterscheiden.

Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die, in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelalkali. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel, soll diese Operation jedoch einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmten Schwefelantimons $22\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes, basisches kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde kocht, wonach sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäſs filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muſs, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht $+ 25°$ übersteigt, getrocknet werden.

Die Bereitung des *Kermes mineralis*, d. i. des Schwefelantimons, auf dem nassen Wege, wurde schon von Lemery beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahr 1720 von einem Wundarzte, La Ligerie.

Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Schwefelantimons zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchimisten nannten das Schwefelantimon in dieser Hinsicht *Lupus metallorum.* In den Officinen wird Schwefelantimon zum feinen Pulver gerieben und als Heilmittel benutzt. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum.*

Schwefelantimon wird beim Glühen zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall zum graugelben Oxyd verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einer Tabackspfeife von Thon, bei einer so gelinden Hitze, daſs die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muſs sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr für die Schmelzung, vermehrt werden; und wenn sich kein Geruch von schweflichter Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimonichter Säure und aus zufälligen Ueberbleibseln von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, die bisweilen völlig durchsichtig ist, welche unter dem Namen *Vitrum antimonii* in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe von Antimon angesehen, bis daſs Proust zeigte, daſs sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als ein Beweis, daſs sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schweflichter Säure oder Schwefelsäure enthält, führt

er an, daſs, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflichte Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt wird, und man ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhält. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Schwefelantimon, so wird dieses von Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher, wenn man in den Officinen das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so daſs es vollkommen oxydirt worden ist, pflegt man dieses durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Schwefelantimon, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, je dunkeler wird das geschmolzene Glas. $\frac{1}{3}$ Schwefel gegen das Oxydul giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. — *Vitrum antimonii* soll, nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Schwefelantimon, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man schrieb *Vitrum antimonii* zur Bereitung des Brechweinsteins vor, weil man glaubte, daſs es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit hiezu hängt jedoch davon ab, daſs Säuren in Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und den *Crocus antimonii* unaufgelöst zurücklassen.

Diese letztere ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniſs, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil *Vitrum antimonii* entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd in Ueberschuſs ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung in der Natur als nadelförmige, groſse Krystalle; sie hat den deutschen Namen Rothspieſsglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von Heinr. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, daſs $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit

Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Mischt man so eben niedergeschlagenes Schwefelantimon mit salzsaurem Antimonoxyd, welches man mit schwacher Salzsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Schwefelantimon mit Salzsäure, bis daſs sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege *Crocus antimonii* zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Schwefelantimon genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiſs gemacht wird, daſs sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Lager, von welchen das obere *Hepar antimonii* ist und weggenommen wird. Das untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse des vorigen Lagers, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein saffranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* genannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Menge der Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als *Vitrum antimonii*, an Säuren Antimonoxyd ab. Ich habe auch diese dunklere Verbindung *Hepar antimonii* genannt, und den Namen Crocus bloſs den helleren Verbindungen gegeben, die noch mehr Oxyd enthalten.

Phosphorantimon ist weiſs, hat metallischen Glanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weiſsen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiſs, mit Kohlenstoff und Wasserstoff.

Selenantimon wird erhalten, wenn Antimon mit Selenium zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selenium abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selenium bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem *Vitrum* und dem *Crocus antimonii* entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr glaublich, daſs das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhält. Arsenik und Antimon bilden eine spröde, graue Metallmasse. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, und bei einer Temperatur, die kaum diejenige übersteigt, wobei Antimon schmilzt. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelins Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsteinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weiſsglühhitze, erhitzt werden. Man erhält dann nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurückläſst. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsteinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden diese Verbindungen sogar

von basischem kohlensauren Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, je reicher werden sie an Kalium und Natrium. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Naphtha aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft zerstört. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuſs von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 pC. Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen Weiſsglühhitze aussetzt. Man läſst die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher aus dem Tiegel herausnimmt, so zündet sie sich an und brennt sogar mit Funkensprühen. — Keine dieser Metallmischungen läſst sich bei der Weiſsglühhitze verflüchtigen.

Antimonsalze. Die allgemeinen Eigenschaften der Antimonsalze sind: ein schwacher metallischer Geschmack, daſs sie bei der Verdünnung mit Wasser getrübt werden, daſs Hydrothionalkali sie mit feuerrother Farbe niederschlägt, und daſs das Antimon durch Eisen und Zinn aus ihnen metallisch niedergeschlagen wird. In concentrirtem Zustande werden sie nicht von concentrirter Blutlauge gefällt.

Schwefelsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man Antimon mit concentrirter Schwefelsäure kocht. Es entwickelt sich dabei schweflichte Säure, und man erhält eine weiſse Salzmasse, die neutrales schwefelsaures Antimon oxydirt. Durch Zusatz von Wasser wird es zerlegt, ein pulverförmiges, basisches Salz bleibt unaufgelöst, und das Wasser nimmt ein saures Salz auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen kleine nadelförmige Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Schweflichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure digerirt wird, oder wenn man durch salzsaures Antimonoxyd schweflichtsaures Gas lei-

tet. Es ist unauflöslich. Es giebt kein salpetersaures Antimonoxyd. Die concentrirte Säure greift das Metall in der Kälte an, aber die verdünnte erst bei der Siedhitze. Sowohl die Säure, als das Wasser, wird zersetzt, und es bildet sich salpetersaures Ammoniak. Der gröſsere Theil des gebildeten Oxyds wird mit einer geringen Menge Säure als ein basisches Salz niedergeschlagen, und die Auflösung behält nur unbedeutend davon zurück, welches zum Theil als kleine Krystalle auf dem Gefäſse anschieſst. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser zersetzt, und läſst das Oxyd rein zurück. Salzsaures Antimonoxyd erhält man entweder, wenn Antimonpulver mit oxydirtsalzsaurem Gas behandelt wird, oder auch wenn man Schwefelantimon mit salzsaurem Quecksilberoxyd destillirt, wobei salzsaures Antimonoxyd bei einer gelinden Hitze überdestillirt und Schwefelquecksilber in der Retorte zurückbleibt. Da das Quecksilbersalz kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimonsalz. Es flieſst in Wärme wie ein Oel, aber es gesteht krystallinisch beim Erkalten. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde es vormals *Butyrum antimonii* genannt. Die in der Retorte zurückgebliebene Quecksilber-Verbindung giebt bei der Sublimation Zinnober, welcher von älteren Chemikern *Cinabaris antimonii* genannt wurde. Zum medicinischen Gebrauch wird dieses Salz auf eine weniger kostbare Art und nicht völlig wasserfrei bereitet. Durch Reiben mischt man 2 Theile decrepitirtes Kochsalz und 1 Theil *Crocus antimonii*, und destillirt dies Gemenge darauf in einer Retorte mit 1 Theil stark concentrirter Schwefelsäure, wobei das Antimonsalz in die Vorlage übergeht; und in der Retorte bleibt schwefelsaures Natron und Schwefelantimon zurück. Die beste Art, es zum technischen Bedarf zu bereiten, ist jedoch, wenn man Antimon oder dessen Oxyd in Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr, salzsaurem Natron mischt, und das Gemenge destillirt, wobei schwefelsaures

Natron in der Retorte zurückbleibt und salzsaures Antimonoxyd in die Vorlage übergeht. Das erhaltene Salz ist ein scharfes Aetzmittel, und wurde vorher in der schwedischen Pharmacopoe *Causticum antimoniale* genannt. In der Luft stöſst es Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und trübt sich. Mit Wasser gemischt, schlägt es ein basisches Salz nieder, welches vormals *Pulvis algarothi* genannt wurde. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es ein neutrales Salz, welches überdestillirt, und Oxyd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlensauren Alkalien zersetzt, welche die Säure ausziehen und das kohlensäurefreie Oxyd zurücklassen. Das basische Salz enthält, nach Bucholz, 4,7 pC. Salzsäure, und soll bisweilen in krystallinischer Form erhalten werden können. Die Flüssigkeit, woraus es sich niedergeschlagen hat, ist sauer, und man bedient sich derselben zum Reinmachen von gelbem Wachsleder, z. B. von Stiefelkragen, die ihre ursprüngliche gelbe Farbe davon wiedererhalten. Man bedient sich auch dieser Flüssigkeit, um Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, einen dünnen und gleichförmigen Ueberzug von Oxyd zu geben, wodurch es das Metall gegen fernere Oxydation schützt. — Man kann Antimonoxyd in flüssiger Salzsäure auflösen, aber diese Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes salzsaures Antimonoxyd, und kann also nicht neutral werden. Jodsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn Antimon mit Jodsuperoxyd gemischt wird, mit welchem die Masse sich ohne Mitwirkung äuſserer Wärme verbindet; man erhält ein leichtflüssiges Salz von einer dunkelrothen Farbe, welches überdestillirt werden kann. Es löst sich in Wasser leicht auf und wird von kaustischem Kali nicht niedergeschlagen. Phosphorsaures Antimonoxyd wird erhalten, wenn man das Oxyd mit Phosphorsäure digerirt. Die erhaltene Auflösung kann, nach Wenzel, nicht zum Krystallisiren gebracht werden, und giebt abgedampft eine schwärzlichgrüne, zerflieſsende Masse, die, bis zur Trockne abgedampft, zu Glas ge-

schmolzen werden kann. Man hat ein pharmaceutisches Präparat, welches *Pulvis antimonialis* oder, nach seinem Erfinder, dem englischen Arzt James, *Pulvis Jacobi* genannt wird, als ein phosphorsaures Antimonoxyd angesehen. Man erhält es nach seiner Angabe, wenn man gleiche Theile geraspeltes Hirschhorn und Schwefelantimon zusammen glüht, bis die Mischung eine weifse Farbe annimmt. Dieses Pulver ist wohl eigentlich nichts anders, als ein Gemenge von antimonichter Säure mit phosphorsaurem Kalk, worin jedoch eine kleine Portion antimonichtsaure Kalkerde sich befindet, die mit Wasser ausgezogen werden kann, und die diesem einen schwachen metallischen Geschmack mittheilt. Bei der Untersuchung eines solchen von Dr. James Erben verkauften Pulvers, fand ich, dafs es beinahe $\frac{2}{3}$ antimonichte Säure, $\frac{1}{3}$ phosphorsauren Kalk, welcher ohne Aufbrausen von Säuren aufgelöst ward, und kaum 1 pC. in Wasser auflösliche antimonichtsaure Kalkerde enthielt. Die Zusammensetzung dieses Pulvers fällt sonst in den Officinen höchst verschieden aus. Chenevix fand darin 44 pC. antimonichte Säure, und Pearson 57. Jetzt schreibt man zu seiner Bereitung gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon vor, die zusammen weifs gebrannt werden. Es ist klar, dafs nur nach James Vorschrift die vorher angeführte Proportion unter den Bestandtheilen erhalten werden kann. Flufsspathsaures und boraxsaures Antimonoxyd sind unbekannt; man sieht sie als unauflöslich an. Kohlensäure hat man mit diesem Oxyd nicht verbinden können. Arseniksaures Antimonoxyd wird durch Zersetzung des salzsauren Antimonoxyds mit arseniksaurem Kali erhalten; es schlägt sich als ein weifses Pulver nieder. Arsenichtsaures Antimonoxyd erhält man, wenn Antimon mit flüssiger Arseniksäure digerirt wird. Die Säure wird zur arsenichten Säure reducirt, und wenn man die Flüssigkeit verdünnt, wird das arsenichtsaure Salz niedergeschlagen. Molybdänsaures und chromsaures Antimonoxyd werden als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Das erstere ist in kochendem Wasser auflös-

lich. Essigsaures Antimonoxyd wird bei der Auflösung des Oxyds in Essig erhalten. Es ist leicht auflöslich und schieſst in kleinen Krystallen an. Vormals ward es als Brechmittel benutzt. Kleesaures Antimonoxyd erhält man, entweder wenn das Oxyd mit der Säure digerirt, oder wenn die letztere in eine Auflösung von essigsaurem Antimonoxyd getröpfelt wird. Es löst sich nur langsam auf und wird als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Weinsteinsaures Antimonoxyd erhält man durch die Auflösung des Oxyds in Weinsteinsäure. Das Salz ist leicht auflöslich und schieſst in vierseitigen Krystallen an, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Benzoesaures Antimonoxyd giebt ein weiſses, blättriges, in der Luft unveränderliches Salz, welches sowohl in Alkohol, als in Wasser auflöslich ist. Bernsteinsäure und Ameisensäure lösen beide das Antimonoxyd auf, aber die Salze, die sie bilden, sind unbekannt. Blausäure giebt mit dem Antimonoxyd eine auflösliche Verbindung. Der beim Niederschlagen von salzsaurem Antimonoxyd mit einer schwachen Blutlauge erhaltene Niederschlag, entsteht nur vom Wasser und enthält keine Blausäure.

Doppelsalze. Von diesen ist bis jetzt nur ein einziges mit einiger Sicherheit bekannt, und dieses macht das vorzüglichste Antimonial-Präparat zum medicinischen Gebrauch aus. Dieses ist die Verbindung der Weinsteinsäure mit Kali und Antimonoxyd. Sie wurde vorher in der Pharmacie *Tartarus emeticus*, Brechweinstein, genannt. Man erhält dieses Salz, wenn man saures weinsteinsaures Kali bis zur Sättigung der freien Säure mit Antimonoxyd kocht, die Auflösung darauf filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Hiezu paſst am besten das Oxyd, welches man erhält, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst, oder wenn das salzsaure oder schwefelsaure Salz mit Wasser zersetzt und das Oxyd mit kochendheiſsem Wasser gut gewaschen wird; aber da das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd immer theurer ausfällt, bereitet man dieses Salz am wohlfeilsten aus dem

Oxyd, welches durch Röstung des Schwefelantimons und Schmelzung der gerösteten Masse mit Schwefelantimon erhalten wird, so wie ich es schon beim Antimonoxyd angeführt habe. Man reibt das Oxyd zum feinsten Pulver und mischt es mit $\frac{2}{3}$ oder der Hälfte seines Gewichts *Cremor tartari* und 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht das Gemenge, bis daſs die ganze Quantität von *Cremor tartari* aufgelöst ist. Gleiche Gewichtstheile vom Oxyd und vom *Cremor tartari* sind zwar mehr als hinreichend, um sich unter einander zu sättigen, aber man setzt einen Ueberschuſs des Oxyds zu, um mit mehr Sicherheit die freie Weinsteinsäure im *Cremor tartari* zu sättigen. Das Wasser ist in der Menge enthalten, daſs der gröſsere Theil der neuen Verbindung beim Erkalten krystallisirt. Das Doppelsalz schieſst in groſsen Krystallen an, die in der Luft weiſs werden und ihr Krystallwasser verlieren; sie lösen sich in 14 Th. kalten und in 1,88 Th. kochendheiſsen Wassers auf. Es geschieht bisweilen, daſs, nachdem das Doppelsalz aus der Mutterlauge angeschossen ist, diese sich beinahe wie gelatinirt zeigt; aber sie giebt, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form wiedernimmt. Diese Krystalle sind neutraler weinsteinsaurer Kalk, der durch die Sättigung der freien Säure seine Auflöslichkeit verloren hat, welcher aber später, als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man eine syrupsdicke, nicht krystallisirende, aber antimonhaltige Masse, die ein Doppelsalz in einer andern Proportion unter den Bestandtheilen zu sein scheint.

Die Vorschrift in unserer älteren Pharmacopoe, *Crocus* mit *Cremor tartari* eine Stunde zu kochen, und darauf die Auflösung zu filtriren und zur Trockne abzudampfen, giebt ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung, welches zuweilen ungesättigten *Cremor tartari* enthalten kann. Die meisten Pharmacopoeen haben in neueren Zeiten die Bereitung des Brechweinsteins durch Krystallisation vorgeschrieben, weil dieser in seiner Zusammensetzung

immer gleichförmig ist. Dabei hat man aber den nicht krystallisirbaren Rückstand unbeachtet gelassen, der mehr Antimonoxyd gegen Weinsteinsäure und Kali enthält, als der krystallisirte Theil. Ob die nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet wird, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des sauren weinsteinsauren Kali's mit überschüssigem Antimonoxyd in gröſserer Menge erhalten wird, ist noch gar nicht untersucht.

Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ist lange ein Räthsel gewesen, indem die Chemiker sie sehr verschieden fanden. Die Versuche von Wallquist scheinen aber alle Zweifel weggeräumt zu haben, welche meistens davon herrührten, daſs man den Antimongehalt nicht mit völliger Sicherheit ausscheiden konnte. Er fand, daſs dieses nur durch metallisches Eisen vollständig geschieht, indem man Salzsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsteinsäure und des Kali's darin, wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoxyd aufnimmt, daſs dieses 3mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Daher wenn der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoxyd 3, und in der Weinsteinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also auf 100 Theile Weinsteinsäure 38,61, Antimonoxyd 42,99, Kali 13,26, und Wasser 5,14. Wallquist hat gefunden, daſs der gröſste Theil der anderen weinsteinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoxyd bildet, welche ganz nach dem oben angeführten Gesetze zusammengesetzt sind. Er hat dergleichen, meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit anderen Salzen, von weinsteinsaurer Baryterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet. Das Silbersalz besteht aus Weinsteinsäure 31,5, Antimonoxyd 36,94, Silberoxyd 27,31, und Wasser 4,25. Da der Sauerstoff der beiden Basen zusammengenommen zu dem der Weinsteinsäure, wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äuſsert Wallquist die Vermuthung,

dafs diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren sein können, worin die Base zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, dafs die basischen Oxyde, welche sich mit saurem weinsteinsauren Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Es wäre auch allerdings möglich, dafs die Weinsteinsäure, dessen Sättigungscapacität, so wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, 5mal den Sauerstoff der Base beträgt, in ihren basischen Verbindungen den nämlichen Multipeln, wie die Phosphorsäure, folgt, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2 : 5 verhalten mufs, wie es auch hier der Fall ist. Die Pharmacopoeen nehmen noch ein Präparat dieses Salzes auf, welches man erhält, wenn *Crocus antimonii* mit 24mal so viel spanischen Wein 24 Stunden digerirt wird. Dieser Wein erhält nachher den Namen *Vinum antimoniatum*. Er ist ein schlechtes Präparat, dessen Antimongehalt veränderlich ist, je nachdem der Wein mehr oder weniger sauer ist. Es mufs von den Aerzten nicht angewandt werden, sondern man kann statt dessen eine bestimmte Menge des reinen Doppelsalzes auflösen lassen, wodurch man ein zuverlässiges Arzeneimittel erhält.

Ich übergehe eine Menge Antimonial-Präparate, die vormals in der Arzneikunst angewandt wurden, und die von dem uncultivirten Zustande der Chemie zu der Zeit ihrer Erfindung zeugen. Spätere Erfahrungen haben sie als unsicher oder unnöthig verworfen. Solche sind: *Nitrum antimoniatum*, *Regulus antimonii medicinalis*, *Tinctura antimonii tartarisata*, *genuina Mangoldii* und *saponata Schutzii*, *Sapo stibiatus*, *Cerussa antimonii etc.*

Antimonpräparate haben, als Arzeneimittel, eine überaus grofse Anwendbarkeit. Sie wirken, in gröfserer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten

und fördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern mifsbrauchten und durch aufs Gerathewohl eingegebene gröfsere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, wodurch diese Präparate eine Zeit über von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte αντι (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als eine Beimengung zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, zur Reinigung des Goldes, und es macht ein Hauptbestandtheil der Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiefsen bedient.

7. Tellur. (*Tellurium.*)

Dieses Metall kommt sehr selten und immer regulinisch in der Natur vor. Man hat es bisher nur in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, bisweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist. In Norwegen hat man geringe Quantitäten davon in Verbindung mit Wismuth und Selenium gefunden. Man soll es auch in Connecticut in Amerika gefunden haben. Es wurde im Jahr 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt, welcher, aus Mifstrauen zu seiner eigenen Entscheidung, eine kleine Probe des neuen Metalls Bergman zuschickte, um zu erfahren, ob es Antimon war oder nicht. Bergman fand, dafs dieses Metall nicht Antimon war; aber wegen der geringen Quantität der eingesandten Probe, konnte er die Eigenschaften dieses Metalls nicht näher bestimmen. Dieses geschah erst 16 Jahre später, als Klaproth die Untersuchung dieser Golderze unternahm. Er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen dieses neuen Metalls, und gab ihm den Namen *Tellurium.*

Das tellurreichste Erz wird gediegenes Tellur genannt, und besteht, nach Klaproth, aus $\frac{1}{4}$ pC. Gold,

$7\frac{1}{4}$ pC. Eisen und $92\frac{1}{2}$ pC. Tellur. Um das Tellur darzustellen, löste Klaproth das Fossil in Salpetersäure auf, und mischte die Auflösung mit kaustischem Kali, bis dafs der weifse Niederschlag, der sich zuerst zeigte, sich wieder aufgelöst hatte und das Eisenoxyd unaufgelöst zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Salpetersäure völlig neutralisirt, wobei das Telluroxyd niedergeschlagen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und 100 Theile davon wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemischt und in einer gläsernen Retorte im Sandbade erhitzt. Bei einer gewissen erhöheten Temperatur wurde das Tellurmetall mit einer kleinen Detonation reducirt, ein Theil des Metalls wurde im oberen Theile der Retorte sublimirt, und am Boden blieb ein geflossenes Metallkorn liegen. Auf diese Art gewonnen, enthält jedoch das Metall eine Quantität Kalium, das mit dem Tellur zugleich aus dem Kali reducirt wird, welches das Telluroxyd immer zurückhält, wenn man es aus einer alkalischen Auflösung gefällt hat. Das Kalium kann jedoch davon getrennt werden, wenn das Metall mit einer kleinen Menge Tulluroxyd gemischt und geschmolzen wird. Das reducirte Tellurmetall hat, nach Klaproth, eine dunkele Zinnfarbe, wenig Glanz, ein blätteriges Gefüge und eine stark spiegelnde Bruchfläche. Bei langsamer Abkühlung wird es an der Oberfläche krystallinisch. Sein specifisches Gwicht ist 6,115. Es ist spröde, sehr leichtflüssig, und steht in dieser Hinsicht zwischen Blei und Antimon; es verfliegt bei einer höheren Temperatur. Es wird nur von der Salpetersäure und von der Salpetersalzsäure aufgelöst.

Man kennt bisher blofs eine einzige Oxydationsstufe des Tellur, diese erhält man sowohl wenn das Metall in offener Luft oxydirt, als wenn es in Salpetersäure aufgelöst wird. Wenn Tellur in der freien Luft erhitzt wird, entzündet es sich und brennt mit einer lebhaften, blauen, an den Kanten grünlichen Flamme, und einem dicken, weifsen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, aber wenn es, wie

es

es nicht selten geschieht, eine Beimischung von Selenium hat, so erhält der Rauch den Geruch von verfaulten Rettigen; Klaproth sah diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs an. Diesen Geruch bringt aber jedoch das Tellur nicht hervor, welches aus der natürlichen Verbindung von Tellur mit Gold und Silber, die man *Aurum graphicum*, oder Schrifterz nennt, erhalten wird. Man erhält das reinste Telluroxyd, wenn das Tellurmetall in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft und gelinde geglüht wird. Schlägt man es aus der Auflösung mit einem Alkali nieder, so verbindet es sich mit einem Antheil des Fällungsmittels. Das niedergeschlagene Telluroxyd ist weiſs, pulverförmig. Das geschmolzene ist farbenlos, klar, aber nach dem Erkalten strohgelb und hat einen strahligen, krystallinischen Bruch. Geglüht verflüchtigt es sich leicht. In dieser Hinsicht gleicht es dem Antimonoxyd, aber dieses ist flüchtiger, und wenn bei Löthrohrversuchen die Stelle, woran sich das Oxyd abgesetzt hat, aufs Neue erhitzt wird, so verfliegt das Antimonoxyd und läſst den Flecken leer, aber das Telluroxyd bildet kleine, farbenlose Tropfen, die nur erst bei einer noch höheren Temperatur verfliegen. Man kann sie auch daran unterscheiden, daſs der vom Antimon auf der Kohle gemachte Beschlag mit einer bläulichen, oder mit keiner Farbe in der reducirenden Flamme verschwindet, da das Telluroxyd im Gegentheil den Kanten der Flamme eine sehr schöne grüne Farbe mittheilt.

Das Telluroxyd hat die doppelte Eigenschaft, Salze als Säuren mit den Salzbasen und als Basen mit den Säuren zu bilden. Es enthält 19,87 pC. Sauerstoff, und seine Sättigungscapacität als Säure ist die Hälfte seines Sauerstoffsgehalts, oder 9,935.

Tellursaure Salze erhält man, wenn das Telluroxyd mit Alkali behandelt wird, und nachher aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung. Sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht. Tellursaures Kali löst sich in Wasser nur schwer auf, wird im Kochen leichter aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten als ein weiſses Pul-

ver, ohne deutliche Zeichen zur Krystallisation, nieder. Schmilzt man Salpeter mit Telluroxyd zusammen, so wird die Salpetersäure ausgetrieben und man erhält eine emaillweiſse Masse, die sich in kaltem Wasser nur schwer auflöst. In kochendem Wasser aufgelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, giebt es einen weiſsen Niederschlag, der auf Lackmuspapier wie Säure reagirt und in der Destillation Wasser giebt. Es ist saures tellursaures Kali. Tellursaures Ammoniak verhält sich ebenso. Tellursaurer Kalk und Baryt sind beide unauflösliche, weiſse Niederschläge. Tellursaure Erden im Allgemeinen, sind unauflösliche Niederschläge, die man erhält, wenn ihre Neutralsalze mit einer Auflösung von tellursaurem Kali niedergeschlagen werden. Die meisten schmelzen leicht und werden auf Kohle vor dem Löthrohr mit einer kleinen Verpuffung reducirt, wobei eine metallische Legirung beider Metalle gebildet wird.

Das Tellur verbindet sich, nach Klaproth, mit Schwefel in zwei Verhältnissen. Schwefeltellur im Minimum ist stahlgrau, halbgeflossen, porös und von mittelmäſsigem Metallglanz. Wird es mit mehr Schwefel geschmolzen, so erhält man ein bleifarbiges, strahliges, krystallisirtes, im Maximum geschwefeltes Tellur. Es ist noch unbekannt, ob Tellur mit Phosphor und mit Kohlenstoff verbunden werden kann.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen. Ritter entdeckte zuerst diese Verbindung, und Davy hat nachher unsere Kenntnisse davon erweitert. Wenn man bei der Zersetzung einer Flüssigkeit in der elektrischen Säule sich des Tellurs zum Leiter am negativen Pole bedient, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth, und es setzt sich allmählig ein braunes Pulver ab, welches Tellurwasserstoff im Maximum von Tellurgehalt ist. Schmilzt man Tellur mit Zinn oder Zink zusammen und übergieſst das Gemenge mit Salzsäure, so entwickelt sich ein Gas, welches dem Schwefelwasserstoffgas so sehr ähnelt, daſs man es, dem Geruch nach, schwer-

lich davon unterscheiden kann. Dieses Gas röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser auflöslich, und verbindet sich mit verschiedenen Salzbasen zu eigenen Salzen. Es ist Tellurwasserstoff im Minimum von Metallgehalt. Die Auflösung desselben in Wasser ist klar, aber in der Luft oder in Berührung mit Salzsäuresuperoxydul wird sie zersetzt, nimmt eine braune Farbe an und setzt Tellurmetall ab, welches, wenn man nachher Salzsäuresuperoxydul zusetzt, als salzsaures Telluroxyd aufgelöst wird. Tellurwasserstoff hat alle Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. So wie dieses, reducirt es alle Metallauflösungen, und es bildet sich dabei eine metallische Legirung von Tellur und den aufgelösten Metallen. Wenn Tellurwasserstoff mit den Alkalien oder den alkalischen Erden in Berührung kommt, so werden diese davon zersetzt, indem im Wasser auflösliche Tellurmetalle gebildet werden. Ob es Verbindungen von Tellurkalium, Tellurnatrium u. s. w. mit Tellurwasserstoff giebt, welche den Hydrothionalkalien entsprechen, ist zur Zeit noch nicht untersucht, und die Seltenheit des Tellurmetalls erschwert eine Untersuchung dieser Verbindungen. Der Tellurwasserstoff scheint mit dem Schwefelwasserstoffgas proportional zusammengesetzt zu sein, so daſs es bei der Zersetzung der Metallsalze nur Wasser und Tellurmetall bildet, ohne daſs irgend ein Bestandtheil überschüssig vorhanden wäre. Er enthält 2,99 pC. Wasserstoff.

Das Tellur verbindet sich leicht mit anderen Metallen, und verhält sich in diesen Verbindungen zu den Metallen, wie der Schwefel und das Arsenik in den Schwefel- und Arsenikmetallen. Die Natur bringt in den vorhererwähnten siebenbürgischen Gruben Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Tellureisen hervor. Mit Kalium verbindet es sich, nach Davy, wobei die Verbindung bis zum Glühen erhitzt wird, so wie es geschieht, wenn Kalium oder irgend ein anderes Metall mit Schwefel verbunden wird. Er erhielt dieselbe Verbindung, wenn 100 Gran Telluroxyd, 20 Gran Kali und 10 Gran Kohle, wohl gemischt, in einer gläsernen Retorte erhitzt wur-

den. Die Masse wurde reducirt und glühte in der Retorte, ehe sie noch von aufsen diesen Grad der Hitze erreicht hatte. Es schmilzt nicht vor dem Glühen. Enthält es eine hinreichende Quantität Tellur, so wird es gänzlich, ohne die geringste Entwickelung von Gas, in Wasser aufgelöst und das Wasser färbt sich purpurroth. Enthält es eine geringere Quantität Tellur, so sieht es grau aus und wird unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas aufgelöst. Bei dieser Auflösung löst sich entweder das Tellurkalium unverändert in Wasser auf, oder es wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kalium zu Kali, und der Wasserstoff mit dem Tellur, woraus Hydrotellurkali entsteht. Läſst man diese Auflösung in der Luft, so überzieht sie sich in einigen Minuten mit einer dünnen Haut von metallischem Tellur, die sich fortdauernd vermehrt, bis daſs endlich die ganze Quantität des Tellurs ausgefällt ist. Gieſst man Salzsäure in die von Tellurkalium in Wasser erhaltene Auflösung, so entwickelt sich Tellurwasserstoffgas mit Aufbrausen. Kocht man Tellur mit concentrirtem kaustischen Kali, so erhält man eine ähnliche, weinrothe Flüssigkeit, die sowohl durch Verdünnung als durch Erkalten niedergeschlagen wird und nachher kein Tellur mehr enthält. Es oxydirt sich dabei etwas Tellur auf Kosten des Kali's oder des Wassers, und es bildet sich tellursaures Kali und Tellurkalium, oder auch Hydrotellurkali. Wenn die Masse mit Wasser verdünnt wird, oxydirt sich das Kalium oder der Wasserstoff auf Kosten des Oxyds, und das Metall wird niedergeschlagen. — Mit wasserfreiem Blutlaugensalze (mit Cyaneisen und Cyankalium nämlich) kann Tellur zu einer homogenen, grauen Masse zusammengeschmolzen werden. Beim Zusetzen von Wasser wird das Blutlaugensalz aufgelöst, und das Tellur bleibt als ein graues Pulver zurück.

Selentellurium erhält man, wenn Selenium und Tellurium zusammengeschmolzen werden. Es entsteht dabei keine Feuererscheinung. Die Verbindung schmilzt leicht, ist metallglänzend und flüchtig, so daſs sie über-

destillirt werden kann. In der Luft erhitzt, wird sie oxydirt und bildet helle, durchsichtige Tropfen, welche selensaures Telluroxyd zu sein scheinen.

Die Tellursalze, worin das Telluroxyd die Rolle einer Base spielt, sind wenig bekannt. Sie sind farbenlos, haben einen metallischen und rettigähnlichen Geschmack. Sie werden von den Alkalien mit weifser Farbe niedergeschlagen, und der Niederschlag wird von mehr zugegossenem Alkali aufgelöst. Schwefelwasserstoffgas schlägt sie mit schwarzer und Galläpfelinfusion mit isabellgelber Farbe nieder. Antimon, Zinn, Zink, Kupfer und Phosphor schlagen das Tellur aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Schwefelsaures Telluroxyd ist leicht auflöslich. Wird Tellurmetall kalt mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man eine kermesrothe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, metallisches Tellur niederschlägt, und die beim Erhitzen farbenlos wird. Salpetersaures Telluroxyd schiefst in kleinen, weifsen, leichten, dendritisch zusammengefügten Krystallen an. Salzsaures Telluroxyd wird vom Wasser zersetzt. Es schlägt sich dabei ein basisches Salz nieder, welches wiederaufgelöst wird, wenn man mehr Wasser zugiefst. Jodsaures Telluroxyd ist rothbraun, wird in Wasser leicht aufgelöst, nicht von Kali niedergeschlagen, aber giebt eine Art von Doppelsalz, welches man zum Anschiefsen in kleinen Krystallkörnern bringen kann. Phosphorsaures, arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Telluroxyd, sind weifs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Telluroxyd ist ein gelbes, unauflösliches Pulver. Das saure Salz ist auflöslich und giebt beim Abdampfen einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt.

8. Tantal.

Dieses Metall wurde im Jahr 1803 von Ekeberg entdeckt. Er fand es in zwei vorher unbekannten Steinarten, die eine aus Finland, die von ihm den Namen

Tantalit erhielt, und die andere aus Ytterby in Roslagen, die er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden, und im Yttrotantal kommt es mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure vor. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun angetroffen, und hat den Tantalit auch in Bayern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, worin er es mit der bekannten Fabel von Tantalus verglich, der bis ans Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Einige Zeit vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einer Steinart von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien vertrieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, ins Rothe fallendes Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht gehören, aber die im Gegentheil auf Wolframsäure deuten. Wollaston hat darauf durch Versuche an dem von Hatchett untersuchten Mineral gezeigt, daſs Columbium und Tantal dasselbe Metall sei, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daſs Hatchetts Columbiumsäure eine Mischung von Tantaloxyd mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, daſs Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht hat entdecken können.

Die Reduction des Tantals hat dieselben Schwierigkeiten, wie die der vorhergehenden Metalle, und zwar deshalb, daſs man es nicht im geflossenen Zustande hat erhalten können. Ekeberg erhielt es als einen nur leicht zusammengebackenen Klumpen, der an der Oberfläche einigen Metallglanz zu haben schien, und der im Reiben ein dunkeles Pulver gab. Bei einigen Versu-

chen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz in Fahlun angestellt habe, legten wir Tantaloxyd in einen Kohlentiegel ein, worin wir ein Loch von der Gröfse eines Gänsekiels gebohrt hatten, stampften das Oxyd etwas zusammen und setzten es darauf in einem lutirten hessischen Tiegel der Hitze aus, die man gewöhnlich zur Schmelzung und zur Reduction von Mangan giebt, und womit, in verschiedenen Versuchen, eine bis $1\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt wurde. Nach dem Erkalten fanden wir das Tantal reducirt, in einem Klumpen zusammengebacken, der die Form des Lochs hatte; es war zusammengeschrumpft und lag ganz los in dem Tiegel. Je stärker die Hitze war und je länger sie gedauert hatte, je gröfser war der Zusammenhang in der reducirten Probe, welche an ihrer äufsersten Oberfläche ein messinggelbes, metallglänzendes Häutchen hatte. Das auf diese Art erhaltene Metall ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polierstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen metallglänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Bereitung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan zu gehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht recht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantal wird an der Luft nicht verändert. Es giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, dafs sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, nicht einmal von Königswasser, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Oxyd, dessen Farbe un-

gleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden.

Die Verbindung des Tantals mit dem Sauerstoff kann sich nicht mit den Säuren verbinden; aber sie geht dagegen leicht Verbindungen mit Salzbasen ein, von dessen Eigenschaften die Unauflöslichkeit des Tantals in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkali herrührt. Da wir im Allgemeinen den elektronegativen Oxyden den Namen Säuren geben, so ziehe ich daher den Namen Tantalsäure vor.

Die Tantalsäure wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8 mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platinatiegel bis zum glühenden Fluſs erhitzt, bis Alles wie eine klare Auflösung flieſst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Aber sie ist in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Hydrothionammoniak digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weiſsen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit ein wenig Hydrothionammoniak gemischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Salzsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiſs geworden ist. Man gieſst die saure Flüssigkeit, die

das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheifsem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft auf Lackmuspapier zu reagiren. Die wasserhaltige Säure enthält $10\frac{1}{2}$ pC. Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentriter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Salzsäure. Aufserdem, dafs die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, dafs immer ein Rückstand der Säure in der Salzsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselerde der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom sauren schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grofser Menge vom sauren oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farbenlos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolfram, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich ins Blaue. Vom sauren weinsteinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wolla-

ston giebt an, dafs die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure auflöslich sein soll. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Blutlauge zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine gröfsere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergiefst man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb. Vom Hydrothionalkali wird die Tantalsäure mit weifser Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Es geschieht oft, wenn man die wasserhaltige Säure glüht, dafs sie zuweilen dieselbe Feuererscheinung hervorbringt, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie auf dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie mufs, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emaillweifs. Die Tantalsäure kann, durch Behandlung mit einem Alkali, vor dem Löthrohr nicht reducirt werden.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nicht mit aller Genauigkeit bestimmt. In den Reductions-Versuchen, die ich in Gesellschaft der Herren Gahn und Eggertz anstellte, gaben 100 Theile wasserfreie Säure 94,8 pC. Metall. Aber als wir darauf dieses Metall oxydirten, erhielten wir ein graues Oxyd, das nicht mehr als 98,5 bis 99 wog, welches jedoch eher von einer unvollkommnen Verbrennung herzurühren schien, als von einem Kohlengehalt, welcher während der Oxydation entwichen, und dem aufgenommenen Sauerstoff nicht völlig gleich war. Die Sättigungscapacität der Tantalsäure scheint ihrem Sauerstoff-

gehalt gleich zu sein, d. i. 5,2. Die tantalsauren Salze sind bisher wenig untersucht. Tantalsaures Kali erhält man, wenn die Tantalsäure mit basischem kohlensauren Kali geschmolzen, die Masse darauf zum Pulver gerieben und in Wasser aufgelöst wird. Dabei nimmt dieses das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, in dessen Auflösung das tantalsaure Kali beinahe unauflöslich ist. Das Unaufgelöste wird einige Mal mit ein wenig kaltem Wasser abgespühlt, wonach es in kochendheifsem Wasser aufgelöst wird. Dampft man die Auflösung in einem Destillationsapparat ab, so erhält man eine Salzmasse, aber keine Krystalle. Das Salz löst sich wieder in Wasser auf; es hat einen schwachen, etwas metallischen, unangenehmen Geschmack. Seine Auflösung wird von allen Säuren, sogar von der Kohlensäure, niedergeschlagen. Tantalsaures Natron erhält man auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es läfst sich schwerer in Wasser auflösen und schlägt sich aus der kochendheifsen Auflösung gröfstentheils wieder als ein weifses Pulver nieder. Tantalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn wasserhaltige Tantalsäure mit kaustischem Ammoniak übergossen wird. Die Verbindung ist unauflöslich, reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier und giebt beim Glühen Ammoniak und Wasser. Das Ammoniak verfliegt, wenn man das Salz länger an der Luft liegen läfst. In kohlensaurem Ammoniak ist die Tantalsäure in geringem Grade auflöslich. Tantalsaurer Baryt, Strontian- und Kalkerde, sind alle unauflöslich. Die letztere kommt in geringer Quantität als Bestandtheil des Tantalits und des Yttrotantals vor. Tantalsaure Yttererde ist unauflöslich. Die basische Verbindung macht ein eigenes Mineral, Yttrotantal genannt, aus, worin die Erde zweimal so viel Sauerstoff als die Tantalsäure enthält.

Die Darstellung des Schwefeltantals ist sehr schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefelwasserstoff, noch vom Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelalkali, weder auf dem nassen noch auf dem trockenen Wege, zersetzt; aber wenn Tantalsäure in einer

porzellanen Röhre bis zur Weiſsglühhitze erhitzt und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber geleitet werden, so erhält man, nach Rose's Versuchen, Schwefeltantal. Es ist eine dunkelgraue, ungeschmolzene Masse, welche, gepreſst oder gerieben, einen grauen, sehr starken metallischen Glanz annimmt. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verglimmt unter Entwickelung von schweflichter Säure. Es wird nicht von kaustischem Alkali zerlegt.

Das Tantal hat man weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Phosphor verbinden können; mit anderen Metallen kann es zusammengeschmolzen werden. Man hat es mit Eisen, Zinn, Wolfram und Mangan versucht. Wird die Legirung mit einer Säure behandelt, so löst sich das zugesetzte Metall auf und das Tantal bleibt, als ein schwarzes oder dunkelgraues Pulver, unaufgelöst zurück. Tantaleisen kommt in der Natur vor, und macht eine eigene Art Tantalit aus, welche in Finland vorkommt und sich dadurch auszeichnet, daſs es ein gröſseres specifisches Gewicht hat, und daſs sein Pulver hell zimmetbraun ist.

9. Silicium.

Das Radikal der Kieselerde, welches diesen Namen erhalten hat, ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Davy fand, daſs diese Erde nicht durch die elektrische Säule zerlegt werden kann, aber es gelang mir, wenn ich Kieselerde mit Eisenfeilspähnen und ein wenig Kohlenpulver zusammenschmolz, eine Metalllegirung von Silicium mit Eisen zu erhalten, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Salzsäure aufgelöst wurde und ein Skelett von Kieselerde, welches die Form der angewandten Legirung hatte, zurückließs. Bei einem vorzüglich gelungenen Versuche erhielt ich ein geschmeidiges Metall, welches sich, ohne zu zerspringen, in dünne Blättchen ausschmieden lieſs, und welches, bei seiner Auflösung in Säuren, bis zu 19 pC. vom Gewicht des Metalls Kiesel-

erde gab. Es hatte ganz die Form des Eisens. Bei diesen Versuchen hängt es sehr davon ab, nicht einen Ueberschuſs von Kohle anzuwenden, weil diese sich sonst mit dem Eisen verbindet und die Verwandtschaft desselben zum Silicium vermindert. Es geschieht bisweilen, wenn das Siliciumeisen sehr kohlenhaltig und ungeschmeidig gewesen ist, daſs die sehr weiſse Kieselerde, die nach der Extraction des Eisens mit Salzsäure zurückbleibt, vom Magnet angezogen wird, obgleich es im Inneren seiner Masse keinen sichtbaren, unzersetzten Theil der Legirung enthält. Diese sehr auffallende Erscheinung hängt jedoch von einem Hinterhalt von Eisen ab, welcher durch die ganze Masse der Kieselerde überall gleich vertheilt ist, welches man auch schon daraus sieht, daſs diese Kieselerde durch Glühen roth wird; ich weiſs jedoch nicht, in welchem Zustande das Eisen sich darin befindet. Silicium läſst sich auf die nämliche Art mit Mangan, Kupfer, Silber und wahrscheinlich mit einem groſsen Theil anderer Metalle verbinden.

Davy hat versucht, in einer Röhre von Platina in der Weiſsglühhitze Kalium über Kieselerde zu leiten, und erhielt eine Gemenge von Kali mit einem dunkelfarbigen Stoff, der kein metallisches Ansehen hatte, und der durch Wasser nicht vom Kali befreit werden konnte, weil er, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Kieselerde verwandelt wurde. Er schien in einem gewissen Grade in der Lauge auflöslich zu sein, und diese nahm davon eine vorübergehende Olivenfarbe an. Aus dem wenig metallischen Ansehen dieses Stoffes schloſs Davy, daſs er neben Boron, als eine nicht metallische Substanz, gestellt werden müſste. Da die Unterscheidung zwischen Metallen und nicht metallischen Stoffen, in späteren Zeiten gleichgültig geworden ist, und da z. B. Molybdän, Tantal u. m. a. auch nicht in reducirtem Zustande gerade den Glanz, der die Metalle auszeichnet, besitzen, so scheint es besser zu sein, Silicium den Platz neben diesen zu geben, deren Oxyde so vieles mit der Kieselerde gemein haben. Es ist überdies ziemlich wahrscheinlich, daſs der von Davy

erhaltene Stoff auch nicht reines Silicium, sondern Siliciumkalium war.

Wir kennen bisher bloſs ein einziges Oxyd des Siliciums, nämlich die Kieselerde, die ich bereits im vorigen Theil beschrieben habe. Diese Oxydationsstufe besitzt die ausgezeichnetsten Eigenschaften einer Säure, und alle Eigenschaften dagegen, welche eine Basis charakterisiren, fehlen ihr so gänzlich, daſs man ihr schon lange den Namen einer Säure, statt den einer Erde, hätte geben sollen. Sie besteht aus 49,7 Theilen Silicium und 50,3 Theilen Sauerstoff. Die directen Versuche, durch die Umänderung des Siliciumeisens in Kieselerde und Eisenoxyd, haben gezeigt, daſs die Erde ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Sauerstoff enthält; aber die genauere, oben angeführte Zahl, ist aus der, durch sie gesättigten Quantität Base hergeleitet. Die Kieselerde giebt Verbindungen, worin der Sauerstoff der Basis entweder ihrem Sauerstoffgehalt gleich kommt, oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{6}$ davon ausmacht. Die Verbindungen, worin der Sauerstoffgehalt der Basis $\frac{1}{3}$, d. i. 16,766 ausmacht, dürften als neutral angenommen werden.

10. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde desselben machen mehrere Arten von Mineralien aus, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iserin u. s. w. Man trifft es in mehreren Europäischen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Käringbricka in Westmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweise von Chromoxyd verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen schwarzen, dem Schieſspulver ähnlichen Sand von Menachan untersuchte. Er nannte das Fossil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanschörl (Rutil) untersuchte, fand er, daſs dieser aus einem unbekannten Me-

talloxyd bestand, dessen Radikal er den Namen *Titanium* gab. Bei der genaueren Untersuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, dafs Klaproth's neues Metall ganz dasselbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zustande, wenn Titansäure, mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver gemischt, in einen Tiegel eingelegt, und mit gestofsenem Glase bedeckt wird, der Tiegel wird dann, auf die gewöhnliche Art verkittet, der gröfsten Hitze, die man nur hervorbringen kann, ausgesetzt. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meistens in einer glänzenden, kupferrothen, krystallinischen Masse. Das gewonnene Titan ist aufserordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, sogar Agat, ist in allen Säuren unauflöslich, und läfst sich nur vermittelst des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, sondern es geschieht langsam, und das Stickstoffoxydgas entbindet sich mit Aufbrausen aus der geschmolzenen Masse.

Unsere Kenntnisse von diesem Körper sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der Eisenschlacke kleine rothe, glänzende, cubische Krystalle, die man für Schwefeleisen hielt, von welchen aber Wollaston entdeckte, dafs sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle safsen in einem geschmolzenen Eisenoxydulsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäfsige Cuben, von denen die gröfsten nur $\frac{1}{40}$ C. Zoll grofs waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzten Agat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wiederhergestellt wurde, indem das oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax, noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind neulich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er

hat gezeigt, daſs seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man es vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröſsten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan scheint auch eine niedrigere Oxydationsstufe zu haben, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram sehr viele Analogie hat, aber die noch nicht mit so vieler Sicherheit, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu seiner Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der gröſsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entstehet auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daſs ich lange glaubte, es löste sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen da, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daſs das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läſst, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daſs einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure

sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daſs das Oxyd nur an seiner äuſseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink mit dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daſs es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daſs es sogar, in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählig sich oxydirt und wieder weiſs wird, obgleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu sein scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte Oisanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daſs man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daſs es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so groſse mineralogische Seltenheit, daſs man, wenigstens jetzt noch, nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil

wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen basischen, kohlensauren Kali's gemischt, womit er in einem Platinatiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläſst. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der gröſste Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von diesen zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Salzsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Salzsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die entweder durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure, oder am besten dadurch, daſs die Titansäure mit Hydrothionammoniak digerirt wird, weggenommen werden. Das Hydrothionammoniak nimmt aus der Titansäure Zinnoxyd auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Salzsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weiſse Farbe, und bleibt weiſs nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heiſs ist, citronengelb erscheint. Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Salzsäure, die Titansäure mit Kleesäure oder kleesaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark.

Rose hat gezeigt, daſs die Titansäure den überwiegenden Bestandtheil darin ausmacht, und daſs ihr Sauerstoff wenigstens 4 mal, und oft ein noch gröſseres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durchs Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren gänzlich, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege in Säuren vollkommen unauflöslich. Sie muſs, um wieder aufgelöst werden zu können, mit Alkali geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt werden, wie oben angeführt worden. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Theilen Titansäure, 7,78 Theilen Schwefelsäure und 15,39 Theilen Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung von Salzsäure und Titansäure nicht krystallisirt, sondern sie wird im Abdampfen zersetzt; was man als Krystalle davon angesehen hat, ist nur salzsaures Kali gewesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure schlagen Phosphorsäure und Arseniksäure weiſse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen im Gegentheil nichts. Kleesäure und ihre Salze geben einen weiſsen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Kleesäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4 mal so viel Sauerstoff als die Kleesäure. Weinsteinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure weiſs nieder. Der Niederschlag ist im Aeuſsern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäſsen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Blutlaugensalz soll die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag geben. Man behauptet, daſs Molybdänsäure und

Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen soll, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch eine nähere Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze gäbe, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren. Hiervon weiſs man doch nicht mehr, als daſs die Auflösung in Salzsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daſs sich, auch in verschlossenen Gefäſsen, mit der Zeit ein weiſser Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen. Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf Kohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet, und die im Gestehen perlengrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einige Uebung gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gestehens abgekühlt wird, welches grade eintrifft, wenn das Glühen endigt, unter dem Gestehen auf einige Secunden zum völligen Rothglühen erhitzt zu werden, welches durch das Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiſs und kohlensaures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unaufgelöst zurückläſst, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lö-

sen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansauren Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durchs Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durchs Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durchs Kochen der Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure erhalten worden, geht beim Aussüfsen sehr leicht durchs Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Ausführungswasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden des Ausführungswassers verhindern, vorzüglich wenn man es heifs anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansauren Manganoxydul und Eisenoxydul verbunden; und in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu sein.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel Gemeinschaftliches hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die Unauflöslichkeit auf dem nassen Wege in kohlensaurem Alkali, und durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emaillblaue Farbe.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; aber sie ist neulich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, dafs sie 33,93 pC. Sauerstoff enthält, und dafs ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder

16,975 ausmacht. Sie scheint indessen, so wie die Kieselerde, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist.

Die titansauren Salze sind bisher nicht studirt, ich kann also hier nichts Specielles von ihnen anführen; aber es kommt, unter dem Namen Sphèn, ein Doppelsalz von titansaurer Kalkerde und kieselsaurer Kalkerde im Mineralreich vor, welches gewöhnlich durch seine schönen Krystalle ausgezeichnet ist.

Schwefeltitan wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weiſsglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung geschieht sehr langsam, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine starke und anhaltende Hitze. Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läſst es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläſst den gröſsten Theil der Titansäure, wenn das Königswasser mit dem Schwefelmetall gekocht wird. In der Kälte erhält man einen groſsen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unaufgelöst bleibt, wogegen basisches Hydrothionkali in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie wird nicht von Hydrothionkali aufgenommen; und Schwefeltitan kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen mit Schwefel und Alkali, obgleich man das letztere angegeben hat. Die Auf-

lösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen keinen Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Theile Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weifs, spröde und körnig im Bruch.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man bedient sich der Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

11. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinasand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinakörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihren gröfserem Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und gröfserem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinakörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: *a)* Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslichen Theil des Platinaerzes mit Salpeter, und destillirt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine öhlähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farbenlos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von 'Οςμὴ, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und

daraus mit Quecksilber niedergeschlagen. Das erhaltene Quecksilberamalgama wird durch dünnes Leder geprefst, und der Rückstand in einer kleinen gläsernen Retorte abdestillirt. *b)* Nachdem man das osmiumhaltige Iridium mit kaustischem Kali geglüht hat, übergiefst man die Masse zur Auflösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Auflösung wird filtrirt und in einer Retorte mit Vorlage, welche eiskalt gehalten werden mufs, fast ganz, bis die Masse trocken wird, abdestillirt. Das Osmiumoxyd destillirt mit dem Wasser über, und man erhält eine farbenlose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, woraus das Metall mit Quecksilber gefällt werden kann. Laugier hat ohnedies gezeigt, dafs, wenn man bei der Auflösung von Platinasand in Königswasser, das was übergegangen ist, in einem Destillationsgefäfse aufsammelt und das erhaltene Destillat mit Kalkmilch sättigt, man durch eine neue Destillation eine nicht unbedeutende Menge Osmiumoxyd erhalten kann.

Das Osmium bildet, in metallischer Form, eine dunkelgraue oder bläuliche, pulverförmige Masse, die beim Ausschlufs der Luft die strengste Hitze aushält, ohne zu schmelzen oder verflüchtigt zu werden. Das specifische Gewicht dieses Metalls ist noch nicht bestimmt.

Ob das Osmium mehr als ein Oxyd hat, ist unbekannt. Wenn die destillirte Flüssigkeit, die Osmiumoxyd enthält, mit Salzsäure versetzt wird, und man Zink zusetzt, so wird die Flüssigkeit zuerst blau, ganz so wie es mit Molybdän, Wolfram und Titan geschieht; darauf wird das Osmium ausgefällt, und die Flüssigkeit verliert sowohl den Geruch als die Farbe. Man würde daraus auf eine niedrigere Oxydationsstufe, die eine blaue Farbe hat, schliefsen können. Das schwarze Pulver, welches mit Zink niedergezchlagen wird, ist nach Vauquelin's Versuchen nicht reines Metall. Destillirt man es, so erhält man zuerst Osmiumoxyd, und darauf ein blaues Sublimat, welches in zurückprallendem Lichte grün leuchtet, und endlich bleibt $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des Niederschlages in der Retorte zurück. Es ist nun ein schwarzes Pulver, welches

mit dem Polierstahl einen kupferrothen Strich giebt, wie Guatimala Indigo, und welches von einer höheren Temperatur beim Ausschliefsen der Luft nicht mehr verändert wird, und Osmium zu sein scheint. Was das blaue Sublimat sei, hat man noch nicht untersucht.

Osmium, welches einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird nicht mehr aufgelöst, weder von der Salpetersäure, noch vom Königswasser; aber das so eben gefällte Metall löst sich etwas darin auf, obgleich nur sehr langsam. Wenn Osmium dagegen, bei einer höheren Temperatur, der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt es sich und verfliegt mit einem eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch. Destillirt man es mit Salpeter, so wie ich es vorher angeführt habe, so erhält man das Oxyd in der Vorlage und im Halse der Retorte, die so kalt, wie es nur möglich ist, gehalten werden müssen. Es ist weifs, glänzend, krystallinisch, durchsichtig und sehr flüchtig, die Dämpfe des Oxyds reizen die Augen, die Nase und den Schlund sehr stark, und sind sehr erstickend. Es hat einen, der Verbindung des Salzsäuresuperoxyduls mit Schwefel nicht unähnlichen Geruch. Es wird leicht und in grofser Menge in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farbenlos und kann überdestillirt werden. Sie hat einen süfslichen, und wenn sie concentrirt war, einen ätzenden und brennenden Geschmack, und den Geruch des Oxyds, röthet nicht die Lackmustinctur, und macht, wenn sie concentrirt ist, einen schwarzen Fleck auf der Haut, der nicht abgewaschen werden kann. Von Galläpfeltinctur erhält es zuerst eine Purpurfarbe und färbt sich darauf blau, und es ist so sehr gegen dieses Reagens empfindlich, dafs eine Flüssigkeit, die so wenig Osmium enthält, dafs sie keinen Geruch hat, davon blau gefällt wird. Säuren zerstören nicht diese blaue Farbe. Mischt man die Auflösung von Osmiumoryd mit Alkohol, so wird es, wenigstens zu einem gewissen Grade, davon reducirt und in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Aether bewirkt diese Veränderung noch früher. Alle Metalle, aufser Gold, Platina, Rhodium und Iridium, schlagen Osmium me-

tallisch aus dieser Auflösung nieder. Der Niederschlag kann nicht reines Osmiummetall sein, weil eine Säure zur Auflösung des neugebildeten Metalloxyds fehlt; sondern sie ist eine Verbindung vom Metalloxyd mit vielleicht einer niedrigeren Oxydationsstufe von Osmium, und wird deswegen von Salpetersäure aufgelöst, welches mit dem reinen Metall nicht geschieht. Wenn Osmium der Einwirkung von gasförmigem Salzsäuresuperoxydul ausgesetzt wird, so condensirt sich das Gas, und man erhält eine Flüssigkeit, die erst grün und dann gelbroth ist. In der Luft giebt diese Flüssigkeit einen dicken, weifsen und erstickenden Rauch. In verschlossenen Gefäfsen kann sie überdestillirt werden. Sie wird in Wasser leicht aufgelöst. Osmium verbindet sich dagegen nicht mit dem Jodsuperoxyd, welches davon unverändert abdestillirt wird.

Das Osmiumoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Die rauchende Flüssigkeit, die sie mit dem Salzsäuresuperoxydul giebt, ist eher als eine Doppelsäure zu betrachten, derjenigen, die man mit Phosphor, Selenium und Arsenik erhält, ähnlich. Dagegen verbindet sich dieses Oxyd mit Salzbasen, besonders mit den kaustischen, feuerfesten Alkalien, wodurch es seinen Geruch und seine Flüchtigkeit verliert, und selbst in der Glühhitze zurückgehalten wird. Osmiumsaures Alkali ist gelb von Farbe.

Ob das Osmium mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Wasserstoff verbunden werden kann, ist unbekannt. Es verbindet sich mit den Metallen, obgleich die Verbindungen bisher nicht untersucht worden sind; man weifs, dafs ihre metallische Eigenschaften und Geschmeidigkeit nicht davon zerstört werden. Man hat es mit Kupfer und Gold zusammengeschmolzen, und hat geschmeidige Legirungen erhalten, die von Königswasser vollkommen aufgelöst werden. Ich habe angeführt, dafs es, wenn es mit Quecksilber gefällt wird, damit sich zu einem Amalgam verbindet.

12. Gold. (*Aurum.*)

Das Gold wird nur in kleinen Quantitäten angetrof-

fen; aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmeren Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt. Es begleitet oft Schwefeleisen, und nach Gahns Erfahrung giebt es kaum irgend einen Schwefelkies, welcher nicht Spuren von Gold zu erkennen giebt, wenn er mit gehöriger Genauigkeit darauf geprüft wird. In der gröfsten Menge, und mit der geringsten Mühe, erhält man das Gold im südlichen Amerika, wo man es gewöhnlich in gröfseren und kleineren Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmsten europäischen Goldgruben findet man in Ungarn; und es giebt auch in Schweden bei Edelfors eine Goldgrube, wo das Gold mit Schwefelkies vorkommt, aber wo der Goldgehalt so gering ist, dafs man es nicht ohne Verlust gewinnen kann. Aufserdem wird ein wenig Gold bei der Kupfergrube in Fahlun erhalten.

Man trennt das Gold durch Quecksilber aus seinen Erzen, nachdem die meisten fremden Stoffe durch Waschen und Schlämmen abgeschieden worden sind, prefst das Amalgam durch dünnes Leder, und destillirt das Quecksilber ab, wobei das Gold mit einem Antheil Silber, wovon es oft begleitet wird, zurückbleibt. Man prüft diese Erze folgendermafsen auf Gold: Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft, und die Solution mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gemischt, wodurch das Gold gefällt, und auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen und getrocknet wird. Goldhaltiges Schwefeleisen wird auf die Art geprüft, dafs das Schwefeleisen pulverisirt und in rauchender Salpetersäure aufgelöst wird, wobei Gold und Schwefel unaufgelöst zurückbleiben. Der Schwefel wird in einem Tiegel abgeraucht, und das Gold bleibt zurück. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen röstet, bis der Schwefel weggebrannt ist, und das Eisenoxyd in Salzsäure auflöst, wobei das Gold

mit einem Antheil Kieselerde zurückbleibt; es wird gewaschen, mit Borax gemischt, geschmolzen, das Metall abgeschieden und zuletzt gewogen.

Um aus solchem Golde, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ein völlig reines Gold zu erhalten, löst man das Gold in Königswasser auf, und schlägt die Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, und schmilzt ihn darauf mit Salpeter und Borax zu einem Klumpen zusammen.

Die Farbe und die äufseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es mufs daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fufs langen Drathe ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $\frac{1}{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $\frac{1}{16}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog dieses zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einem Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $\frac{1}{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $\frac{1}{4}$ verlängert wurde. Das Vergröfserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äufsersten Grade von Dehnbarkeit, verbindet das Gold viele Cohaesionskraft, und nach von Sickingens Versuchen trug ein 2 Fufs langer Golddrath, von einem Durchmesser von

$\frac{3}{10}$ Linien, beinahe $16\frac{1}{2}$ Pfund, ehe er zerrifs. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und fordert ungefähr +705 Thermometergrade, um in Flufs zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder gelb wird. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Flufs gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Läfst man eine gröfsere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schiefst das zuerst erstarrte in kurzen 4seitigen Pyramiden an. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzung mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat erwähnt, dafs Gold durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd verbrannt werde, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dieses ist jedoch gröfstentheils blofs ein optischer Betrug, welcher daraus entstanden ist, dafs das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarbig aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, dafs man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn

goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Es ist jedoch nicht ganz unglaublich, daſs das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe haben kann, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bisher kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn man salzsaures Goldoxydul in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergieſst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches dieses Oxydul ist. Dieses wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt. Es besteht aus 96,13 Theilen Gold und 3,87 Theilen Sauerstoff, und ist also, nach dem Quecksilberoxydul, die Salzbase, welche den geringsten Sauerstoffgehalt hat.

b) Das Oxyd kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, neutrales salzsaures Goldoxyd in Wasser aufzulösen, kaustische Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuſs zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit zurück. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Salzsäure eine gelbe Farbe erhält, wonach die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den gröſsten Theil des Letzteren

unaufgelöst zurückläfst. Wenn man sich einer verdünnten Säure bedient, so erhält man ein helles, röthlichgelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man salzsaures Goldoxyd mit einem Alkali niederschlagen, so mufs man weniger, als die Säure sättigt, hinzusetzen. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man einige Zeit für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, aber woraus das salzsaure Salz mit kochendheifsem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden mufs. Das Hydrat des Goldoxyds mufs ohne Beihülfe äufserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei $+100°$ getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Salzsäure auflöslich, im letzteren läfst es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmählig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlicht oder nur in gewöhnlichem Tageslicht stehen läfst. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und läfst metallisches Gold zurück. Die chemische Natur des Goldoxyds ist lange dunkel geblieben, bis sie neulich durch eine sehr interessante Arbeit von J. Pelletier (dem Jüngeren) ausgemittelt wurde.

Er hat gezeigt, dafs das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und dafs die Salzsäure die einzige Säure ist, womit es verbunden werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base

mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren von diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farbenlosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, aufser der Salzsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, dafs die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschufs von Alkali einer Auflösung von salzsaurem Goldoxyd zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern dafs die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Salzsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste, und eine farbenlose Verbindung gab, die während der Abdampfung eine Quantität Goldoxyd absetzte, die von Salzsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich salzsaures Goldoxyd bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, dafs, wenn eine Auflösung von salzsaurem Kali oder Natron mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und ein Gemenge von salzsaurem Alkali, salzsaurem Goldoxyd und goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so dafs sie farbenlos wird, und wenn man Salzsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryt übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure, goldsaure Baryterde ist, und die farbenlose Flüssigkeit enthält mit salzsaurem Baryt zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch

bis

bis jetzt wenig mehr, als daſs sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist goldsaures Ammoniak, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt. Man erhält es, wenn salzsaures Goldoxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es aufs Filtrum, und wäscht es mit siedendheiſsem Wasser so lange aus, bis das Durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung vom Hydrat des Goldoxyds mit Ammoniak und einer Quantität Salzsäure; und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl gemischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, flüssige Salzsäure und Stickstoffgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselerde zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detonniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali gemengten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und verpufft nach dem Trocknen mit der gröſsten Leichtigkeit, mit einem äuſserst starken Knall und einer schwachen Flamme. Es verpufft sowohl, wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon groſs ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefäſse erhitzt, daſs dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall ab; dieses geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in groſser Menge gemischt und darauf erhitzt wird. Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muſs man sehr vorsichtig sein, und man muſs nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser ge-

schieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefäſsen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Produkten, die aus Wasser und Stickstoffgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr den dreiſsigsten Theil des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, daſs das Knallgold eine gröſsere Quantität Ammoniak enthalten sollte, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist; aber es ist zu vermuthen, daſs Scheele sich der zuerst angeführten Art von Knallgold bediente. Proust fand, daſs 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, daſs das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, daſs sich das Ammoniak und das Goldoxyd einander gerade zersetzen; und wenn es zugleich so viel Wasser enthält, daſs der Sauerstoff desselben dem des Goldoxyds gleich ist, so enthält es $74\frac{1}{2}$ pC. Gold. Und es ist auch wahrscheinlich, daſs die darin gefundene Salzsäure, welche bei der Zersetzung des Knallgoldes mit einem Hammerschlage den Geruch von oxydirter Salzsäure verbreitet, gänzlich von einer unvollständigen Aussüſsung herrührt. Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt werden, wenn man es mit verdünnter Salzsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer groſsen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, daſs sie dieses Alkali allen Säuren entreiſst. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen, die davon eine rubinrothe Farbe

annehmen. Hierzu bedient man sich besonders einer Verbindung von Zinnoxyd mit Gold in einem noch unbestimmten Verhältnifs, die Goldpurpur, *purpura mineralis* oder *purpura Cassii* genannt wird. Man erhält diese Verbindung am schönsten auf folgende Weise: Man löst Gold in einer Mischung von Salmiak und Salpetersäure auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und löst das Salz wieder in Wasser auf. Man nimmt dann eine Auflösung von reinem Malacca-Zinn, die aus 4 Theilen Scheidewasser und 1 Theil Salzsäure, welche mit halb so viel Alkohol verdünnt worden ist, gemacht wird; man legt nur wenig Zinn auf einmal in die saure Flüssigkeit, und diese wird während der Auflösung so kalt als möglich gehalten. Nachdem das Zinn aufgelöst ist, wird die Auflösung mit 80 mal so viel Wasser verdünnt; und da die Farbe des Niederschlags eigentlich von der Verdünnung abhängt, so mufs man diese mit Sorgfalt zu bestimmen suchen. Man giefst deswegen ein wenig von der Zinnauflösung in 4 Gläser, und verdünnt sie in diesen mit mehr Wasser in einem gewissen Verhältnifs; dann taucht man eine gläserne Röhre in die Goldauflösung, und versucht hierauf, welches Glas die schönste Farbe giebt, wenn die Röhre hineingesenkt wird. Man verdünnt alsdann die ganze Auflösung nach dem Verhältnifs, wie sie in diesem Glase sich findet, und tröpfelt darauf die Goldauflösung hinein. Es bildet sich dabei eine schöne purpurrothe, anfangs durchsichtige Flüssigkeit, woraus der Purpur nachher allmählig gefällt wird und die Flüssigkeit farbenlos zurückläfst. Sie wird filtrirt und gewaschen. Wenn man, statt diese Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, die beiden Auflösungen in concentrirtem Zustande mischt, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, der eine metallische Legirung von Gold und Zinn ist, welche mit dem Polierstahl einen gelben Metallstrich giebt, und die in einem Tiegel zum schwachgelblichen Regulus schmilzt. Durch Auflösungen, die mit Wasser weniger verdünnt sind, erhält man zwar eine Art von Purpur, aber seine Farbe

ist sehr dunkel und wird schwarz, nachdem die Masse getrocknet worden ist. Der Goldpurpur wird vorzüglich zur Emaillfarbe und zum Rubinfluſs angewandt; diese bestehen aus Goldpurpur, den man mit Krystallglas zusammengeschmolzen hat. Es geschieht bisweilen, daſs die Farbe im Schmelzen verschwindet, aber sie kommt wieder, wenn das Glasstück in der rauchigen Flamme eines vegetabilischen Stoffes gehalten wird. Die Anwesenheit des Zinnoxyds trägt hier eigentlich nicht zur Farbe des Flusses bei, denn sie wird auch erhalten, wenn salzsaures Goldoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt wird, und man bedient sich auf gleiche Weise dieses Niederschlages. Man kann den Purpur sogar von gepulvertem Blattgolde erhalten. Es ist noch nicht ausgemacht, in welchem Zustande sich das Gold im Purpur befindet. Mehrere Chemiker sehen es als metallisch, nur mit dem Zinnoxyd gemengt, an; wenn jedoch ein, mit irgend einem Pulver gemischtes Goldsalz reducirt wird, so giebt das Gemenge zwar ein ziegelrothes Pulver, welches kein metallisches Ansehen, aber welches doch nicht die klare, durchsichtige Farbe des Purpurs hat; und wenn der Purpur in einer kleinen Retorte geglüht wird, nimmt er dieselbe ziegelrothe Farbe an, zum Beweis, daſs das Gold beim Glühen die metallische Form wieder angenommen hat. Er giebt auſserdem $7\frac{1}{2}$ pC. Wasser ab, ohne eine Spur von Sauerstoffgas. Der Goldpurpur muſs also eine Zusammensetzung von Zinnoxydul und Gold in einer eigenen Oxydationsstufe sein, die niedriger als das Oxyd, aber höher als das Oxydul ist, welches letztere eine grüne Farbe hat; und sie müssen in dem Verhältniſs verbunden sein, daſs das Zinnoxyd beim Glühen die ganze Quantität Sauerstoff, welche das Goldoxyd abgiebt, aufnehmen kann. Der Goldpurpur ist zugleich ein Hydrat, denn er behält bei $+100°$, und einige Grade darüber, sein Wasser unverändert. Er behält auſserdem eine Quantität mechanisch eingemischtes Zinoxyd, welches auf Kosten der, im Verdünnungswasser befindlichen atmosphärischen Luft gebildet, und vom Wasser aus der Auflösung gefällt worden

ist. Daſs der Goldpurpur weder metallisches Gold, noch Goldoxyd enthält, findet man daraus, daſs er in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, welches das eingemengte Metall unaufgelöst lassen, oder mit dem Goldoxyd Knallgold bilden würde. Die Ammoniakauflösung ist eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sich bei freiwilliger Verdunstung des Ammoniaks als eine Gallerte niederschlägt. Das Gold wird vom Königswasser aus dem Goldpurpur ausgezogen, und das Zinnoxyd bleibt unaufgelöst zurück. Der feuchte Goldpurpur wird im Kochen mit Salzsäure zersetzt, die Zinnoxyd auflöst und Gold zurückläſst. Der geglühte Purpur wird nicht davon angegriffen, weil das Zinnoxyd nach dem Glühen in Säuren unauflöslich ist. Ich habe den Goldpurpur aus 64 Th. Zinnoxyd, 28,35 Th. Gold und 7,65 Th. Wasser zusammengesetzt gefunden. Wäre das Gold darin zum Oxyd oxydirt gewesen, so hätte das Zinnoxyd gerade die ganze Menge des im Goldoxyd enthaltenen Sauerstoffs nöthig gehabt, um in Maximum oxydirt zu werden. Jedoch scheint die Bereitungsart des Goldpurpurs zu erkennen zu geben, daſs das Gold darin weniger oxydirt, als im Oxyd sein muſs. Andere haben seine Zusammensetzung anders gefunden; Proust giebt 76 Th. Zinnoxyd und 24 Th. metallisches Gold als darin enthalten an, und Oberkampf fand im dunkleren Goldpurpur 60,18 Th. Zinnoxyd und 39,82 Th. Gold, und in dem helleren 20,58 Th. Zinnoxyd auf 79,42 Th. Gold, welche Verschiedenheiten sichtbarlich davon herrühren, daſs die chemische Verbindung, die den Goldpurpur ausmacht, mit Zinnoxyd gemengt ist.

Die Schwierigkeit, das Goldoxyd im isolirten Zustande zu erhalten, ohne daſs zugleich ein Theil davon reducirt wird, war die Ursache, daſs die Chemiker die Zusammensetzung desselben verschieden angegeben haben. Ich habe gefunden, daſs es 10,77 pC. Sauerstoff enthält, und daſs das Gold darin 3 mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul aufnimmt. Die genaue Analyse des Goldoxyds ist sonst eine sehr schwere Aufgabe. Der Sauerstoffgehalt ist durch die Quantität Quecksilber und Phosphor, die zur Reduc-

tion einer gewissen Menge Gold nöthig sind, bestimmt worden.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch einige Worte von der Wahrscheinlichkeit eines purpurfarbigen Goldoxyds zwischen dem Oxyd und dem Oxydul anführen, welches letztere sowohl im Goldpurpur gebildet wird, als auch wenn Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt werden. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf dem durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier geseihet wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen; der Niederschlag enthält das purpurfarbige Oxyd, und kann von Salzsäure nicht zersetzt werden. Da der Niederschlag des Goldpurpurs ausdrücklich zeigt, daſs das Gold sich nicht als Oxyd darin befinden kann, so muſs es bis zu einem gewissen Grade reducirt sein; und da es weder darin, noch in anderen purpurfarbigen Niederschlägen von Säuren angegriffen wird, so scheint es wahrscheinlich zu sein, daſs dieses purpurfarbige Oxyd keine Salzbase ist. Kann es nicht eine niedrigere Oxydationsstufe als das Oxyd sein, und würde es nicht möglich sein, daſs dieser Purpur eine Oxydationsstufe zwischen dem Oxydul und dem Oxyd sei, da das Gold den ganz ungewöhnlichen Sprung bis zur dreifachen Quantität Sauerstoff im Oxyd gegen die sich im Oxydul befindliche macht? — Wir werden weiterhin ähnliche intermediäre Oxyde bei Rhodium und Iridium kennen lernen.

Gold kann mit Schwefel nicht direct verbunden werden, aber leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch neutrales salzsaures Goldoxyd, so wird Schwefelgold mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die

Fällung mufs in der Kälte geschehen. Schlägt man eine kochendheifse Auflösung von Gold mit Schwefelwasserstoffgas nieder, so oxydirt sich ein grofser Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält geschwefeltes Gold in Minimum, von einer dem Oxydul proportionalen Zusammensetzung. Es ist schwarz oder dunkelbraun von Farbe und giebt einen dunkelgelben Strich, wenn es gerieben wird. Schwefelgold, besonders das in der Kälte niedergeschlagene, wird, wenn man es mit Hydrothionalkali übergiefst, aufgelöst. Die Auflösung ist rothgelb. Uebergiefst man es mit kaustischem Kali, so wird es blofs zum Theil aufgelöst; ein anderer Theil giebt seinen Schwefel dem Kali ab, welches dadurch die Eigenschaft erhält, den unzersetzten Theil aufzulösen. Da die Auflösung anderer Schwefelmetalle in Alkali davon abhängt, dafs das Metall oxydirt und mit einem Theil des Kali's sich verbindet, während dafs ein anderer Theil des Kali's zu Kalium reducirt wird und sich mit dem Schwefel verbindet, so oxydirt sich hier ein Theil des Schwefels im Schwefelgolde zu unterschweflichter Säure, indem ein anderer Theil des Schwefels sich mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet und unzersetztes Schwefelgold auflöst. Mischt man Gold in feinem Pulver mit Hydrothionalkali, so wird es nicht aufgelöst; aber setzt man Schwefel zu, so löst sich das Gold und der Schwefel unter fortgesetzter Digestion langsam auf. Im Schmelzen wird Gold von Schwefelalkalien aufgelöst. Das Schwefelgold wird durch Destillation leicht zersetzt, und der Schwefel verfliegt, ohne dafs man nöthig hat, ihn zu oxydiren. Es bestehet, nach Oberkampfs Analyse, aus 80,39 Th. Gold und 19,61 Th. Schwefel, oder 100 Th. Gold nehmen 24,39 Th. Schwefel auf, welche Zusammensetzung mit einer geringen Abweichung dem Oxyd proportional ist. Das in Minimum geschwefelte Gold enthält 8 Th. Schwefel auf 100 Th. Gold.

Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weifse Farbe. Es wird durch Glü-

hen in offenen Gefäſsen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine neutrale Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, homogenen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurückläſst. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während daſs der Phosphor zur Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, daſs Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhält, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Bereitung man dort ein Geheimniſs macht. Diese gelbe Farbe ging jedoch nicht weiter als zur Oberfläche. Mit Wasserstoff verbindet sich das Gold nicht, und Wasserstoff wirkt nicht auf Goldsalzauflösungen. Ritter behauptet jedoch, daſs in der galvanischen Säule, wo Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der positiven Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Das Gold kann mit dem Cyan (Stickstoffkohlenstoff) zu einer in Wasser auflöslichen, hellgelben Masse, die nicht von Säuren aufgelöst wird, verbunden werden. Man erhält sie, wenn salzsaures Goldoxyd mit eisenfreiem, blausaurem Kali (Cyan-Kalium) niedergeschlagen wird; das gewöhnliche, eisenhaltige Blutlaugensalz dagegen giebt mit Goldauflösung keinen Niederschlag. Wird der gelbe Niederschlag, das Goldcyan, mit einer Auflösung von eisenfreiem, blausaurem Kali gemischt, so wird er, nach

von **Ittners** Versuchen, davon aufgelöst, und man erhält eine feuerrothe Flüssigkeit von einem herben, metallischen Geschmack. Einer langsamen Abdampfung überlassen, wird sie nicht von der Kohlensäure zerstört, wie die Kaliumverbindung, sondern sie schiefst in kleinen klaren, gelben Krystallen an, die dreiseitige Pyramiden zu sein scheinen. Die Alkalien äufsern keine Wirkung auf diese Verbindung, auch nicht Schwefelwasserstoffgas; aber sie wird von den Säuren zersetzt, indem diese sich mit dem Kali verbinden, Blausäure entwickeln und das Goldcyan niederschlagen. Diese Verbindung ist zu betrachten als ein Doppelcyan von Gold und Kalium. Sie giebt mit den Salzen anderer Basen Verbindungen, worin Kalium gegen das andere Metall, oder wenn man die Verbindung als ein blausaures Salz betrachtet, das Kali gegen die andere Base vertauscht wird. Silbersalze werden mit weifser Farbe, Kupfersalze mit gelbgrüner, Zinnsalze, sowohl vom Oxyd als vom Oxydul, eben so wie die Salze von Blei, Wismuth und Zink, mit hellgelber Farbe niedergeschlagen. Eisenoxydulsalze geben einen grünen, und die Oxydsalze einen rothen oder rothgelben Niederschlag.

Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden, sind noch nicht untersucht. Mit Arsenik verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fliefsen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Th. Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Th. Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert *). Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blafs gelbgrauen,

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, dafs ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen müfste, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am liebsten aufsucht.

spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäſsen, als durch Coupellirung zersetzt wird. Mit Tellur verbunden kommt das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen vor. Mit Antimon schmilzt es leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurückläſst. Gold mit $\frac{1}{12}$ Wismuth giebt eine spröde, blaſsgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $\frac{1}{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe an einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon. 2 Th. Messing zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold. Zinn hat eine überaus groſse Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, daſs beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldoxyd und Zinnoxydul zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weiſse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weiſsen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $\frac{1}{12}$ Zinn. Gold verbindet sich mit Eisen zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weiſse Farbe und läſst sich härten, so daſs sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann. Gold mit $\frac{1}{14}$ Kobalt giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $\frac{1}{65}$ noch ungeschmeidig, aber das Gold läſst sich mit $\frac{1}{130}$ Kobalt schmieden. Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $\frac{1}{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde. Nikkel und Gold geben eine spröde, blaſsgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem

Nickel gemacht ist. Gold verbindet sich mit reinem Kupfer zu einer geschmeidigen Legirung; mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde. Quecksilber verbindet sich leicht mit Gold zum weifsen Amalgama, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dentritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschiefst. Das gesättigte Amalgama ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt, und läfst das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgama's bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dieses geschieht auf die Art, dafs man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, dafs man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so dafs das Metall überall gleich damit überzogen ist, und das Goldamalgama darauf legt, und das Quecksilber dann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt dann als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und spanischem Grün, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (diese Mischung wird Glühwachs genannt). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 2 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polierstahl oder Blutstein poliert, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht oft gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt

Lappen von Leinewand in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man poliert sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinewand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Silber und Gold geben eine mit dem Golde gleich geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Electrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, daſs sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt als Fossil unter diesem Namen vor. Das Gold läſst sich mit Palladium, Iridium, Rhodium und Osmium zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält. Gold mit $\frac{1}{14}$ Platina hat eine blaſsgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer gröſseren Menge Platina verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird sehr strengflüssig.

Die Weichheit des Goldes macht, daſs es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewandt werden kann, sondern man versetzt es, um demselben eine gröſsere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn gearbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, daſs es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Aſs, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Aſs Gold. In Schweden darf das Gold nicht

von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän: beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen anderen Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controllwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wovon ich beim Silber ausführlich sprechen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probieren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probierstein mittelst sogenannter Probiernadeln geprüft. Der Probierstein ist eine schwarze, geschliffene Trappart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probierstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probiernadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$mal so viel reinem Silber als das reine Gold ausmacht, und mit 3- bis 4mal so viel Blei als die Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere wird hernach auf einer Kapelle in einem Probierofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück,

*) Von dieser Operation werde ich beim Silber ausführlicher sprechen.

und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei, und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen mufs, wenn sie recht gegelingen soll. Das Goldgemenge wird in dünnen Blechen ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch salzsäurefreie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgepafst, dafs das Gold die Form der Rollen behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müfste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft erhält, von einem salzsauren Salze getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Coupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation mufs man berücksichtigen, dafs Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Salzsäure oder salpetrichte Säure enthält; im letzteren Fall wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Grofsen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht er-

setzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, dafs er nicht mehr als höchstens ein Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Grofsen zu reinigen.

a) Cementirung. Dieses geschieht auf die Art, dafs ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Thn. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebrannten Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Salzsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde gemengten Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird dann nachher poliert. Diese Cementirung thut in diesem Fall denselben Dienst, als das Weifssieden des Silbers. Man kann dieses bei der Probe leicht daraus erkennen, dafs der Strich auf dem Probierstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblöfste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man mufs also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probierstein streichen *).

b) Schmelzung mit Schwefelantimon. Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tie-

*) Ein gleiches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel auf der Münze in Paris vor. Man fand einige in Handel gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, dafs sie mit Platina verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anders als Gold sehen; aber als sie abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, dafs sie aus Platina gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

gel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf der nafsgemachten inneren Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt darin 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke mufs nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man giefst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon, werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefäfsen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalge unterstützt, bis dafs das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch hinterläfst. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so mufs man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel, wonach man Kohlenpulver zusetzt, wobei man bleihaltiges Gold erhält, welches coupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, wornach die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Goldsalze.

Pelletier hat gezeigt, dafs eine solche Klasse von Verbindungen nicht existirt, und dafs keine einzige Säure, aufser der Salzsäure und der Jodsäure, mit dem Goldoxyd zu salzartigen Körpern verbunden werden kann. Da Pelletier,

letier, in Uebereinstimmung mit der neuen Theorie von der Natur der Salzsäure, diese Salze als in Wasser auflösliche Verbindungen von Gold mit Chlorine und Jodine ansieht, sind sie also nach dieser Theorie auch keine Salze, und die ganze Klasse verschwindet. Ich werde jedoch in dem Sinne der älteren Theorie, der ich überall in dieser Arbeit gefolgt bin, sie hier als Salze erwähnen.

Pelletier fand, daſs wenn man Goldoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit starker Salpetersäure digerirt, eine im Verhältniſs der Quantität der Säure sehr unbedeutende Menge Goldoxyd aufgenommen wird, welches der Flüssigkeit eine gelbe Farbe giebt, aber die, als die Flüssigkeit mit Wasser wiederum verdünnt wurde, vollkommen niederfiel. Die Anwesenheit von Zinkoxyd, Manganoxydul und einigen anderen Metalloxyden, macht zwar, daſs die Salpetersäure etwas mehr davon aufzunehmen scheint, aber auch dieses ist unbedeutend, und wird immer von Wasser abgeschieden. Phosphorsäure und Boraxsäure haben auf das Gold keine Wirkung.

Salzsaures Goldoxydul. Man erhält dieses, wenn das salzsaure Oxydsalz, in einer Theetasse von Porzellan, zu trocknem Pulver abgedampft und, auf einer Sandkapelle, bei der Hitze des schmelzenden Zinns, unter oft wiederholtem Umrühren, erhalten wird, bis sich kein Salzsäure-Superoxydul mehr entwickelt. Es ist eine weiſse, etwas gelbliche Salzmasse, die sich nicht in Wasser auflöst, und welches nur dann davon eine gelbe Farbe erhält, wenn es noch unzersetztes Oxydsalz enthält. Bei dieser Gelegenheit zerfällt die Masse in kleine, glänzende, strohgelbe Krystalle. Das Salz erhält sich in trockener Form unverändert, aber mit Wasser übergossen, wird es in salzsaures Goldoxyd und in metallisches Gold allmählig zersetzt. Diese Zersetzung geschieht beinahe in einem Augenblick, wenn das Salz mit kochendem Wasser übergossen oder damit digerirt wird. Man erhält 2 Th. metallisches Gold gegen 1 Th. Gold, welcher aufgelöst wird.

Wenn das neutrale salzsaure Goldoxyd nicht bis zum völligen Erstarren abgedampft und mit Wasser gemengt

wird, so schlägt sich aus der flüssigen Masse salzsaures Goldoxydul nieder, und es scheint hieraus zu folgen, als gäbe es ein Salz zwischen dem des Oxyduls und des Oxyds, das aber vom Wasser zersetzt wird, und die Salze der beiden letztgenannten Oxyde giebt.

Die Jodsäure verbindet sich mit dem Goldoxydul, aber nicht mit dem Oxyd. Man erhält die Verbindung, wenn die Jodsäure mit dem Oxyd digerirt wird, wobei jodsaures Goldoxydul und Jodsuperoxyd gebildet werden. Man erhält sie ebenfalls, wenn fein vertheiltes Gold mit Jodsäure behandelt wird, wozu man Salpetersäure in kleinen Portionen zusetzt, welches man so oft erneuert, als aufs Gold eine Einwirkung statt findet. Man mufs einen Ueberschufs von Jodsäure anwenden, weil sich sonst die neutrale Verbindung niederschlagen, und sich mit dem Golde mengen würde. Die Flüssigkeit wird kochend heifs filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich ein citronengelbes, krystallinisches Pulver nieder. Der gröfste Theil der Verbindung bleibt jedoch in der Auflösung zurück, und man erhält ihn, wenn man die Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und die Masse erhitzt, bis die ganze Quantität des von der Salpetersäure niedergeschlagenen Jodsuperoxyds verjagt ist; das Oxydulsalz wird alsdann als ein grüngelbes Pulver zugleich niedergeschlagen. — Mischt man salzsaures Goldoxyd mit jodsaurem Kali, so schlägt sich ein Gemenge von Jodsuperoxyd und jodsaurem Goldoxydul nieder, welches man rein erhält, wenn das Superoxydul durch Kochen verflüchtigt wird. Jodsaures Goldoxydul ist in kaltem Wasser unauflöslich, und löst sich in kochendem Wasser nur sehr schwer auf. Die Säuren zersetzen es nicht, wenn sie nicht concentrirt sind und damit gekocht werden, da das Gold alsdann reducirt und Jodsuperoxyd entwickelt wird; es wirkt also dabei nur die höhere Temperatur. Einer Temperatur von $+150^{\circ}$ ausgesetzt, wird es zerlegt, es bleibt Gold zurück, und das Jodsuperoxyd entweicht als Gas. Es wird von den Alkalien augenblicklich zersetzt, die das Gold reduciren und Jodsäure und oxydirte Jodsäure aufnehmen,

weil, durch das Alkali, die Jodsäure zum Sauerstoff grö-ſsere Verwandtschaft hat, als das Gold.

Salzsaures Goldoxyd erhält man, wenn Gold in Königswasser aufgelöst, und die überflüssige Säure abgedampft wird. Es wird in Wasser mit gelber Farbe aufgelöst, die von einem Ueberschuſs an Säure blässer wird, und welche in dem völlig neutralen dunkelroth ist. Es zeichnet sich dadurch aus, daſs es an der Oberfläche und an der dem Tage zugewandten Seite der Gefäſse, worin es aufbewahrt wird, metallisches Gold absetzt. Das Gold wird daraus von Phosphor und von den meisten Metallen, auch von Eisenoxydulsalzen, metallisch niedergeschlagen. Zinnoxydulsalze schlagen einen mehr oder weniger dunkelen Goldpurpur nieder; in der Glühhitze wird er zersetzt und hinterläſst metallisches Gold. Salzsaures Goldoxyd wird in zwei verschiedenen Neutralitätsverhältnissen erhalten. Saures salzsaures Goldoxyd krystallisirt sehr leicht aus einer sauren Auflösung in langen hellgelben Nadeln, die sich in trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter aber zu einer gelben Flüssigkeit zerflieſsen. Neutrales salzsaures Goldoxyd wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz abdampfen läſst, bis daſs die Masse eine dunkele rubinrothe Farbe erhält, und Salzsäure-Superoxydul sich zu entwickeln anfängt. Es gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen, krystallinischen Salzmasse, die in der Luft sehr schnell zur rothbraunen Auflösung zerflieſst. Völlig neutral und von der Einmischung des sauren Salzes frei, erhält man es nur, wenn man das Oxydulsalz mit Wasser zersetzt, weil das neutrale Salz beinahe eben so leicht zersetzt wird, als es den Ueberschuſs von Säure entläſst. Wenn eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd gemischt wird, so schlägt sich salzsaures Silber nieder, und das Goldoxyd, welches sich nicht mit der anderen Säure verbinden kann, wird zugleich gefällt. Es kann mit Salzsäure aus dem Niederschlage wieder ausgezogen werden. Wird neutrales salzsaures Goldoxyd mit kaustischem Kali so niedergeschlagen, daſs die Auflösung

nicht alkalisch wird, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, den man bald als Goldoxyd, bald als basisches salzsaures Goldoxyd angesehen hat; aber von welchem Pelletier zu zeigen suchte, dafs es Goldoxydhydrat sei, so wie ich es im Vorhergehenden angeführt habe. Es hält jedoch die Salzsäure sehr hartnäckig zurück, und sie kann wohl nicht durch Waschen gänzlich davon befreit werden. Es wird in geringer Quantität in Wasser aufgelöst, welches davon eine gelbliche Farbe annimmt, und worin man durch Eisenoxydulsalz eine kleine Menge Gold entdeckt. — Wird dieses Hydrat mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Alkohol digerirt, so wird der Niederschlag nach einer Zeitlang zu metallischem Golde reducirt, welches in der Flüssigkeit als unendlich dünne, völlig metallischglänzende Schuppen schwimmt. Diese enthalten das Gold in seiner feinsten mechanischen Vertheilung, und können als Miniaturfarbe angewandt werden, wo man eine Belegung von Gold nöthig hat. Salzsaures Goldoxyd ist, mit gelber Farbe, in Aether auflöslich, und der Aether zieht einen Theil dieses Salzes aus einer Auflösung desselben in Wasser aus. Es wird auch von einigen flüchtigen Oelen aufgelöst. Mit einer Auflösung des neutralen Salzes in Aether vergoldet man polierte Stahlarbeiten, die darin getaucht oder damit bestrichen werden, man taucht sie darauf sogleich in Wasser, poliert sie, und fährt darüber mit einem feinen leinenen Lappen hin und her; aber diese Vergoldung ist bald abgenutzt. Sonst pflegt man auf eine mehr dauerhafte Art Eisen so zu vergolden, dafs man auf dasselbe ein Häutchen von Kupfer oder Silber aus der neutralen Verbindung dieser Metalle mit Schwefelsäure niederschlägt; man reinigt dieses Häutchen in Wasser, und vergoldet es mit Goldamalgama. — Pelletier hat gezeigt, dafs, wenn man eine neutrale Auflösung von salzsaurem Goldoxyd mit einer Pflanzensäure mischt, sich das Gold nach kurzer Zeit reducirt und metallisch niederschlägt. Diese Veränderung geschieht noch schneller, wenn die Säure mit Alkali gesättigt war. Kleesaures Kali zersetzt die Auf-

lösung mit Aufbrausen und Entwickelung von kohlensaurem Gas, aber dieses trifft nicht mit den anderen Säuren ein. Man hat jedoch die Veränderung, welche diese Säuren dabei leiden, nicht untersucht. Die Erscheinungen bleiben dieselben, wenn man die Säuren mit Goldoxyd digerirt. Concentrirte Essigsäure macht hiervon eine Ausnahme, weil sie eine kleine Portion Gold auflöst, welches sich jedoch bald metallisch niederschlägt. Verdünnte Essigsäure und essigsaures Kali, werden langsamer als Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zersetzt. Die Galläpfelinfusion schlägt das Gold metallisch nieder.

Salzsaures Goldoxyd hat eine groſse Neigung, Doppelsalze zu bilden. Nach Javal's Versuchen bildet es mit salzsaurem Kali ein Doppelsalz, welches in langen 4seitigen Prismen krystallisirt, eine schöne gelbe Farbe hat, in der Luft gelinde fatescirt, und wenn es erhitzt wird, Wasser giebt, wobei es zur rothbraunen Masse schmilzt, die bei der Hitze, bei der Glas schmilzt, sich zum Theil unzersetzt erhält. — In diesem Salze enthält das Goldoxyd 2mal so viel Sauerstoff als das Kali, dessen Sauerstoff auſserdem demjenigen des Krystallwassers gleich ist. Es besteht, nach Javal, aus salzsaurem Kali 25,21, salzsaurem Goldoxyd 68,71, und Wasser 6,08. — Auch mit salzsaurem Natron giebt das salzsaure Goldoxyd nach Figuier ein Doppelsalz, welches in langen vierseitigen Prismen von einer orangengelben Farbe anschieſst, nicht in der Luft verändert wird, erhitzt schmilzt und Krystallwasser verliert. Bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu zersetzen, fordert aber zur gänzlichen Reduction des Goldes eine strenge Hitze. Es besteht, nach Figuier, aus 70,2 Th. salzsaurem Goldoxyd, 13,47 Th. salzsaurem Natron und 16,51 Th. Wasser. Das Goldoxyd enthält 2 und das Wasser 16mal so viel Sauerstoff als das Natron.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird auſserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den späteren Zei-

ten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen die venerischen Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, daſs der Gebrauch des Goldes dabei weniger kostbar, als derjenige des Quecksilbers ausfällt, welches von der kleinen Dose, die man vom ersteren giebt, herrührt.

B. Metalle, die vorzugsweise Salzbasen bilden.

1. Platina.

Dieses Metall wird als Sand im Pintofluſs in Peru, im südlichen Amerika, gediegen angetroffen. Man findet es auch in den Bergwerken von Santa Fé bei Carthagena. Man hat es nachdem in den Goldgruben Brasiliens und auf San Domingo gefunden. In Europa hat man es in sehr geringer Menge in den Silbergruben in Guadalcanal in Spanien angetroffen *). Man findet das Platina beinahe nur in platten Körnern, von welchen die gröſseren nur ein Paar Gran wiegen; jedoch hat von Humboldt aus dem südlichen Amerika ein Platinastück mitgebracht, das etwas gröſser als ein Taubenei ist und 1088,6 Gran wiegt.

Man erhält das Platina zugleich mit dem Goldsande, und man scheidet das Gold durch Amalgamirung mit

*) Abbé Hauy hat mir eine kleine Portion dieses vermeintlich platinahaltigen Erzes zur Untersuchung mitgetheilt, aber ich habe nicht die geringste Spur von Platina darin auffinden können; welches jedoch von der verschiedenen Vertheilung des Metalls darin herrühren kann. Ich muſs jedoch anführen, daſs es von derselben Mineralstufe war, die zu der Untersuchung selbst angewandt worden war, durch die man bis zu $10\frac{1}{2}$ pC. vom Gewicht des Erzes Platina darin gefunden hatte.

Quecksilber davon aus. Man kannte es lange in Amerika, und versuchte es zur Metallarbeit anzuwenden, ehe es in Europa bekannt wurde. Man sahe es als eine Art von Silber an, und nannte es deswegen Platina, welches das Diminutiv von Plata, Silber, ist. Es wurde 1741 vom Engländer Wood nach Europa gebracht, und wurde nachdem von einem spanischen Mathematiker, Antonio de Ulloa, näher beschrieben. Es ward zuerst als ein eigenes Metall bestimmt von Scheffer, in den Abhandlungen der schwedischen Academie der Wissenschaften fürs Jahr 1752, und ein Paar Jahre darauf vom Engländer Lewis in den Philosophical Transactions.

Der Platinasand ist ein mechanisches Gemenge von mehreren Stoffen; er enthält nämlich: *a)* die eigentlichen Platinakörner, deren specifisches Gewicht bis 17,7 geht, und welche Platina, Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, nebst etwas Kupfer und Blei, enthalten; *b)* die noch schwerern Körner, die Iridium und Osmium enthalten, und deren ich beim Osmium erwähnt habe; *c)* Körner von gediegenem Golde; *d)* Eisenerz, theils Titaneisen und theils Chromeisen; und *e)* kleine Hyazinthen und andere eingemengte Steinkörner. Das Gold ist gewöhnlich durch einen Amalgamationsprozefs abgeschieden, ehe das Platina zu uns kommt; das Eisenerz, oder das Titaneisen, wird mit dem Magnet ausgezogen, und das rückständige metallische Pulver wird dann in einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst. Man thut am besten, die eine der Säuren allein zuzugiefsen, z. B. erst die Salzsäure, und darauf die Salpetersäure in kleinen Portionen zuzusetzen, je nachdem sie zersetzt wird; denn das Erz wird nur langsam aufgelöst und hat Digestionswärme nöthig, wobei ein Theil des Salzsäure-Superoxyduls unnützerweise abdampft, wenn die ganze Menge beider Säuren auf einmal zugesetzt wird. Ich habe vorher angeführt, dafs eine Portion Osmiumoxyd bei dieser Gelegenheit verloren geht, wenn man nicht die Auflösung in einer Retorte mit Vorlage macht. Man dampft alle überschüssige Säure ab, oder man sättigt sie

mit kaustischem Natron, und setzt Cyan-Quecksilber (blausaures Quecksilber) hinzu. Die Auflösung wird entweder sogleich, oder erst nach einer Weile dadurch gefällt. Dieser Niederschlag enthält Palladium, wovon ich nachher mehr anführen werde. Er wird abfiltrirt und aufbewahrt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet man das Platina auf die Art ab, daſs man ein wenig Salpetersäure zusetzt, bis sie einen gelinden Ueberschuſs von Säure hat, man tröpfelt dann eine Auflösung von Salmiak hinein, so lange irgend ein Niederschlag geschieht. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Platinaoxyd, Ammoniak und Salzsäure. Er wird mehreremal nach einander abgespühlt, bis das Spühlwasser eine reine gelbe Farbe erhält, wobei man eine kleine Portion Iridium auszieht, welche, des Ueberschusses von Säure ungeachtet, bisweilen mit dem Platina gefällt wird. Es ist in dieser Hinsicht das Beste, die Auflösung verdünnt zu haben. Sie hält zwar dann mehr Platina zurück, denn das gefällte Doppelsalz ist zum geringen Theil in Wasser auflöslich, aber man erhält jedoch die gröſste Masse des Platina's frei von Iridium. Das im Spühlwasser Aufgelöste ist jedoch nicht verloren, sondern es kann durch Abdampfung wieder erhalten werden. Die saure Flüssigkeit, woraus das dreifache Salz niedergeschlagen ist, enthält viel Platina, Rhodium und Iridium, nebst Eisen, Kupfer und Blei; und sie setzt beim Abdampfen glänzende, kleine Krystalle ab, deren Farbe vom Orangengelben zum Zinnoberrothen variit, je nachdem sie mehr oder weniger Iridium enthalten. Man erhält daraus das Platina frei vom Iridium, wenn die Metalle mit Zink ausgefällt werden, und das Metall mit Salpetersäure zuerst von Blei und Kupfer gereinigt, und das Platina nachher in Königswasser aufgelöst wird, wobei ein Theil Iridium unaufgelöst zurückbleibt. Die rückständige Auflösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei sich das aufgelöste Iridium zu Boden setzt. Es wird darauf dreimal so viel an Gewicht, wie das aufgelöste Metall beträgt, Kochsalz zugesetzt, und die zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Alkohol behandelt, welcher ein Doppel-

salz von Platinaoxyd und Natron auflöst, und ein ähnliches Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Natron unaufgelöst zurückläſst, dessen Behandlung ich beim Rhodium anführen werde.

Das Doppelsalz von Salzsäure, Platinaoxyd und Ammoniak, ist in seinem reinen Zustande schön citronengelb, ohne im geringsten ins Ziegelfarbige zu spielen, welches die Anwesenheit einer geringen Portion von Iridium oder Palladium anzeigt. Man erhält das Metall daraus durch Brennen in einer Retorte, wobei das Salz zerlegt wird, aber bei welcher Operation die Dämpfe des salzsauren Ammoniaks eine Portion Platinasalz mitführen, welches im Hals der Retorte und in der Vorlage gesammelt werden kann. Das Metall bleibt in der Retortkugel als eine schwammige, weiche, zusammenhängende, graue Masse zurück, die in der Berührung mit dem Glase ein silberglänzendes, ziemlich dickes Metallhäutchen bildet. Aus dem Doppelsalze mit Natron erhält man auch reducirtes Platina, aber es fordert einen weit heftigeren Feuersgrad, und bleibt groſsen Theils bei einer schwächeren Glühhitze unverändert.

Descotils hat eine andere Methode zum Ausziehen des Platina's aus dem Erze angegeben. Man setzt 1 Theil Platinasand zu 4 Theilen geschmolzenen Zink, wobei beide sich verbinden, während daſs sich das Gemenge erhitzt. Die zusammengeschmolzene spröde Metallmasse wird zum feinen Pulver gerieben, wornach das Zink mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird. Es läſst dann das Platina in einem porösen Zustande zurück, wobei es vom Königswasser leicht angegriffen, und aus welchem es auf vorher angeführte Art niedergeschlagen wird. Der Zweck bei dieser Methode ist, die theuren Säuren, Salpetersäure und Salzsäure, zu ersparen, die sonst in so groſser Menge gegen das Platinaerz angewandt werden müssen; aber man erreicht denselben Vortheil, ohne alle Umgänge, durch Beachten dessen, was ich vorher angeführt habe, und Descotils Operation hat auſserdem das Unvortheilhafte, daſs mehr Iridium in die Auflösung eingeht.

Das erhaltene Metall ist jedoch nicht in zusammenhängender Masse, und es ist noch nicht gelungen, es für sich anders zusammenzuschmelzen, als im Focus großer Brenngläser, wo es ziemlich leicht fließt, ohne jedoch, so wie Gold und Silber, abzudampfen, oder vor einem Strahl von Sauerstoffgas auf Kohle.

Man hat mehrere Methoden, um die schwammige Metallmasse in ein zusammenhängendes, geschmeidiges Stück zu bringen; sie sind jedoch alle mit Schwierigkeiten verknüpft und fordern zu ihrem Gelingen sehr viel Geschicklichkeit in der Arbeit.

Die älteste und am meisten angewandte ist das Platina mit Arsenik zu schmelzen. Man mischt 3 Theile, am besten reines Platina, 6 Theile arsenichte Säure und 2 Theile Pottasche zusammen, und legt ein wenig davon nach und nach in einen geräumigen Tiegel, den man bis zur völligen Weißglühhitze vorher erhitzt hat. Die Masse schmilzt mit Aufbrausen, es entwickelt sich kohlensaures Gas, und die arsenichte Säure wird in Arseniksäure umgeändert, die sich mit dem Kali verbindet, und in Metall, welches mit dem Platina eine Verbindung eingeht; durch diese Legirung wird das Metall schmelzbar. Man erhält einen gut geflossenen König, den man nachher in einem Tiegel mit flachem Boden umschmilzt, wobei man ihn mit einer neuen Mischung von arsenichter Säure und Kali bedeckt. Man hat dabei die Absicht, das Platina mit einer größeren Menge Arseniks zu versetzen, und ihm die Form eines Kuchens, der so dünn als möglich sein muß, zu geben. Man hat gefunden, daß, je mehr Arsenik sich mit dem Platina verbindet, desto sicherer die Operation gelingt. Der erhaltene Kuchen wird jetzt in der Muffel eines Probierofens schräge eingesetzt, und so lange erhitzt, bis der Arsenik sich zu verflüchtigen anfängt; man behält nachher dieselbe Temperatur bei, mit der Vorsicht, daß der Kuchen nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wodurch die Operation verdorben werden würde. Man setzt die Röstung 6 Stunden lang fort, nimmt dann den Kuchen heraus und taucht ihn sogleich in Oel. Er saugt

dann das Oel in die, vom weggebrannten Arsenik offen gelassenen Poren ein; man nimmt ihn wieder heraus und hält ihn 6 Stunden in einer Temperatur, wobei das Oel allmählig zersetzt wird, und wenn der Kuchen nicht mehr raucht, wird er im stärksten Feuer, das man geben kann, erhitzt. Das Arsenik verflüchtigt sich dann als Metall. Man reinigt darauf das Platina mit etwas Königswasser, und die in den Poren eingezogene Säure wird mit destillirtem Wasser ausgekocht. Es wird darauf zur höchst möglichen Glühung gebracht und zusammengeschmiedet, wobei die Poren durch erneuerte Glühungen und oft wiederholtes Hämmern verschwinden. Hat man auf einmal mehrere Kuchen, so können sie bei dieser Gelegenheit zusammengeschweifst werden.

Jeanetty, ein Goldarbeiter in Paris, hat das Platina auf diese Art schmiedbar und zusammenhängend gemacht, jedoch mit dem Unterschied, dafs er die fremden Metalle nicht entfernte, sondern rohes Platinaerz unmittelbar anwandte; es ist also einleuchtend, dafs seine Platinageräthschaften kein reines Platina enthalten.

Eine andere Methode ist von Mussin-Puschkin vorgeschlagen. Man verbindet Platina mit Quecksilber, prefst das überflüssige Quecksilber aus und glüht das Amalgama in einer Art von Kohlentiegel, worauf man das rückständige Skelett zusammenprefst, so wie das Quecksilber verfliegt.

Knight hat vorgeschlagen, in einem kegelförmigen Tiegel von feuerfestem Thon, gereinigtes Platina, so wie man es aus dem Doppelsalze mit Ammoniak erhält, der heftigsten Hitze, die man hervorzubringen vermag, auszusetzen und es darauf im Tiegel selbst mit einem kegelförmigen Pistill, der gerade im Inneren des Tiegels pafst, zusammenzuschmieden. Ich weifs nicht, ob dieser Vorschlag jemals im Grofsen ausgeführt worden ist. Ridolfi schmilzt den Platinasand mit der Hälfte seines Gewichts Blei zusammen, welches in Wasser gegossen, zum Pulver gerieben, mit gleichem Gewicht Schwefel gemischt und während 10 Minuten in einem bedeckten hessischen

Tiegel in der Weiſsglühhitze geschmolzen wird. Man erhält dann unter einer schlackigen Decke eine spröde Metallmasse, die mit ein wenig Blei umgeschmolzen wird, wobei sich Schlacke wieder absetzt und man eine Legirung von Blei und Platina erhält. Diese Legirung wird zum Weiſsglühen gebracht, und, während sie noch heiſs ist, mit einem heiſsen Hammer auf einem heiſsen Amboſs geschmiedet, wobei das Blei ausflieſst und das hiedurch gereinigte Platina zusammengeschlagen wird. Diese Angabe bedürfte indeſs doch einer Bestätigung.

Die zuverlässigste aller Methoden ist gewiſs die von T. Cock angegebene: Nachdem man Platinasalmiak geglüht und das reducirte Metall erhalten hat, bringt man es in einer parallelepipedischen Form unter eine Münzpresse und giebt einen starken Schlag darauf, wornach man es wiederum glüht und die Zusammenpressung erneuert, bis das Metall hinlänglichen Zusammenhang erhalten hat; es wird zuletzt mit einem Hammer zusammengeschlagen. Bei allem diesen ist es doch nöthig, daſs das Metall rein sei und nichts Fremdartiges in seinen Zwischenräumen enthalte, weil der geringste Rückstand im Metall, wenn es nach der Verarbeitung geglüht wird, eine Menge Blasen verursacht, die, wenn man es zu Tiegeln anwendet, diese gänzlich unbrauchbar machen. Wollaston in England war der Erste, der die Kunst erfand, das Platina ohne Arsenik schmiedbar zu machen; aber er hat die Art es zu bewerkstelligen nicht bekannt gemacht, sondern diese Operation für seine Rechnung ausgeführt und das geschmeidige Platina darauf in den Handel geliefert. — Bréant folgt der von Cock angegebenen Verfahrungsart, das Platina schmiedbar zu machen.

Leithner hat auf die Art Gefäſse von Platina verfertigt, daſs er Platinasalmiak zum äuſserst feinen Pulver rieb und mit Kochsalz, das eben so fein pulverisirt war, genau mischte; er glühte dann die Masse, ohne sie jedoch zu schmelzen. Das Salz wird darauf mit Wasser ausgelaugt und läſst das Platina als das feinste Pulver zurück,

dessen Zusammenbacken durch die Dazwischenkunft der Salzkörner gehindert war; dieses Pulver wird mit Terpenthinöl gemischt und auf Formen, die von Holzkohlen gemacht sind, gestrichen. Nachdem der Ueberzug wohl getrocknet ist, legt man einen anderen darauf, und fährt damit fort, bis dafs er eine hinreichende Dicke erhalten hat, da das Ganze in der heifsesten Stelle des Porzellanofens eingesetzt wird. Die Form verbrennt und der Ueberzug schweifst zusammen, und kann darauf durch vorsichtiges Hämmern gehörige Festigkeit erhalten. Man erhält auch geschmeidiges Platina, wenn das Metallpulver, feucht, in einen Tiegel eingeprefst und in einen Porzellanofen eingesetzt wird. Wenn es herauskommt, ist es zusammenhängend genug, um in der Rothhitze gehämmert werden zu können und seine völlige Consistenz zu erhalten. Ich habe, nach Leithners Vorschrift, Löcher an Platinatiegeln wieder dadurch zurecht gemacht, dafs sie mit dem Firnifs gefüllt und die trockene Masse vor der Flamme von Sauerstoffgas geschweifst und von Zeit zu Zeit gehämmert wurde.

Fox hat vorgeschlagen, das reine Platina mit Antimon zusammenzuschmelzen und darauf das Antimon auf gewöhnlichem Wege abzutreiben; das Platina bleibt alsdann als ein Klumpen zurück, der geschmiedet werden kann.

Das Platina, so wie wir es bisher aus den Händen der Arbeiter erhalten haben, ist ein sehr geschmeidiges Metall, von einer weifsgrauen Farbe, zwischen Silber und Zinn. Es kann zu einem Drathe von $\frac{1}{1940}$ Zoll ausgezogen und zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden. Seine Härte ist zwischen der von Kupfer und Eisen, und ein Drath, von 0,89 Linien an Durchmesser, trägt eine Last von 255 Pfund, ehe er zerreifst. Es läfst sich in unseren Oefen nicht schmelzen, aber es kann so wie Eisen zusammengeschweifst werden, obgleich auch dieses strenge Hitze erfordert. Das specifische Gewicht ist, nach seiner ungleichen Reinheit, ungleich ausgefallen, und ist für absolut reines Platina gewifs noch unbestimmt. Man hat je-

doch das des bearbeiteten zwischen 21 und 23 gefunden. Es ist also der schwerste aller bekannten Körper.

Das Platina hat wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Sauerstoffgas, bei welcher Temperatur es auch sein mag, und seine Oxyde werden gewöhnlich, noch ehe sie glühen, reducirt. Aber wenn ein Platinadrath vor der Flamme von Sauerstoffgas oder mit dem Newmanschen Gebläse geschmolzen wird, wirft er Funken, welche denjenigen von brennen dem Eisen ähneln. Es ist jedoch ungewifs, ob dieses nicht eher ein mechanisches Herumwerfen des kochenden Metalls, als eine Verbrennung ist. Die einzige Art es mit Sauerstoff zu verbinden, ist, es in ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure aufzulösen. Es oxydirt sich ebenfalls, obgleich nur unvollständig, wenn es mit kaustischem Kali oder mit Salpeter geschmolzen wird, und bildet dann eine graugrüne Masse, die mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe in Wasser aufgelöst wird. In der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt. Es hat zwei mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufen, Oxydul und Oxyd.

a) Das Oxydul erhält man, wenn salzsaures Platinaoxydul bei gelinder Wärme mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird. Es wird dann als ein kohlenschwarzes Pulver abgeschieden. Ein Theil des Oxyduls löst sich in der überschüssigen Lauge mit schwarzer oder schwarzgrüner Farbe auf, und kann daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, und ein zweiter Theil wird zerlegt, wenn man die Lauge stark erhitzt, wobei es Oxyd bildet, welches sich auflöst, und metallisches Platina. Es enthält Wasser, und giebt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, Wasser und Sauerstoffgas. Mit brennbaren Stoffen, bis nahe zum Glühen erhitzt, verpufft es schwach. Es wird nur langsam in Säuren aufgelöst. Die mehrsten zersetzen es in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Metall. 100 Th. Platina nehmen darin 8,225 Th. Sauerstoff auf, oder das Oxydul besteht aus 92,40 Th. Metall und 7,60 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd ist bisher, in seinem isolirten Zustande, beinahe unbekannt gewesen, weil man es immer aus salzsauren Auflösungen hat niederschlagen wollen, wobei man ein basisches Doppelsalz von gelber Farbe erhält, welches man als ein reines Oxyd angesehen hat. Um das reine Oxyd zu erhalten, mufs man schwefelsaures Platinaoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzen, filtriren, und mit kaustischem Kali oder Ammoniak niederschlagen, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeschlagen werden darf, weil das sich nachher Abscheidende ein basisches Salz ist, welches im Trocknen eine weifse Farbe annimmt. Das Oxyd wird als ein helles, gelbbraunes, voluminöses Pulver niedergeschlagen, welches im Trocknen unbedeutend dunkeler wird, wobei es eine Rostfarbe erhält und dem Eisenoxydhydrat sehr ähnelt. Dieser Niederschlag ist das Hydrat des Oxyds. In einer Retorte erhitzt, wird es dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab. Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt und entwickelt Sauerstoffgas. Das Platinaoxyd ist eine äufserst schwache Base, die mit anderen Säuren, als der Salzsäure, nur mit Schwierigkeit verbunden werden kann, und die sich dagegen mit den Salzbasen sehr leicht verbindet; es steht also auf der Grenze zwischen den Säuren und den Basen. Das Oxyd wird in bedeutender Quantität, sowohl von kaustischen als von kohlensauren Alkalien aufgelöst, und es verbindet sich mit Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, wenn die Auflösungen dieser Erden in Wasser, in grofsem Ueberschufs, mit einem auflöslichen Oxydsalze versetzt werden, wobei die Verbindung als ein hellgelbes Pulver gefällt wird. Dieses Pulver läfst sich durch Glühen zersetzen, und läfst die Erde frei, oder kohlensauer und das Metall reducirt, zurück. Schlägt man das Oxyd mit Ammoniak nieder, so verbindet es sich mit einer Portion des Alkali, und wenn es erhitzt wird geräth es in eine Art von partieller Verpuffung, wobei es einen schwarzen, rufsigen Rauch ausstöfst, ohne dafs sich die Masse deswegen entzündet. Edmund Davy hat angegeben, dafs, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Ammoniak nie-

dergeschlagen und der Niederschlag mit kalihaltigem Wasser gekocht wird, um die Schwefelsäure auszuziehen, man ein Knallplatina erhält, welches an Heftigkeit der Verpuffung dem Knallgolde nicht nachsteht. Es bildet, gewaschen und getrocknet, ein dunkelbraunes Pulver, welches leichter als Knallgold ist, und welches bei + 214° explodirt; die Explosion geschieht doch weder durch Stoſsen noch durch Reiben. Es leitet nicht die Elektricität, und explodirt also nicht vom elektrischen Funken. Es wird von der Schwefelsäure mit dunkeler Farbe aufgelöst. Vom Ammoniakgase wird es nicht verändert. Salzsaures Gas sowohl, wie dessen Superoxydul, verwandelt dieses Oxyd in Platinasalmiak, wenn es darin erhitzt wird. In der Luft wird es nicht verändert. 100 Theile Platina nehmen 16,45 Theile Sauerstoff auf, oder das Oxyd besteht aus 14,13 Theilen Sauerstoff und 85,87 Theilen Platina; das Metall ist also mit der doppelten Menge des sich im Oxydul befindlichen Sauerstoffs verbunden.

Edmund Davy giebt an, daſs, wenn Knallplatina mit Salpetersäure behandelt und das Gemenge mit Behutsamkeit erwärmt wird, die Säure das Ammoniak auszieht und ein dunkelgraues Oxyd zurückläſst, welches 82,5 pC. vom Gewicht des Knallplatina ausmacht, und beim Glühen 73,75 Theile Platina giebt. 100 Theile Platina wären dann darin mit 12 Th. Sauerstoff verbunden, welches ungefähr $1\frac{1}{2}$mal so viel ist, als das Platina im Oxydul aufnimmt; dieses Oxyd würde also gerade zwischen den vorherbeschriebenen Oxyden liegen. Bei einigen Versuchen, die ich angestellt habe, um auszumitteln, ob ein solches Platinaoxyd existirt oder nicht, behandelte ich Platinapulver mit kaustischem Kali in der Rothglühhitze in einem offenen Gefäſse. Das Metall wurde davon völlig oxydirt. Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, wovon ein Theil des Oxyds aufgenommen wurde. Es ward mit Salpetersäure niedergeschlagen. Dieses Oxyd gab 72,6 pC. Metall, 18,4 pC. saures Wasser und 9 pC. Sauerstoff; und es sind darin 100 Th. Metall mit 12,38 Th. Sauerstoff verbunden. Das im Alkali unauflösliche Oxyd war dasselbe

Oxyd

Oxyd mit einer Portion Kali verbunden, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden konnte; es enthält jedoch nach dieser Operation immer sowohl Salpetersäure, als Wasser. Es scheint also, als würde durch die Mitwirkung der Alkalien wirklich ein intermediäres Oxyd bei dem Platina gebildet, eben so wie wir es bei Iridium und Rhodium finden werden; ich habe jedoch nicht Gelegenheit gehabt, die hier angegebenen Versuche zu wiederholen; ich kann also das hier Angeführte nur als eine Veranlassung, dieses noch weiter zu untersuchen, ansehen. Ich habe Davy's Knallplatina in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und gefunden, dafs es zur Ausfällung des Platina's eben so viel Quecksilber erfordert, als wenn es aus gewöhnlichem salzsauren Platinaoxyd gefällt wird, woraus erhellt, dafs das intermediäre Oxyd sich nicht darin befindet.

Mit Schwefel verbindet sich das Platina sowohl auf dem nassen als auf dem trockenen Wege. Um diese Verbindung auf dem nassen Wege zu erhalten, mufs man eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit Hydrothionalkali niederschlagen. Es wird dann als ein schwarzes Pulver abgeschieden, welches man mit kochendem Wasser waschen, gut auspressen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen mufs. Wenn man das noch nasse Schwefelplatina auf ein Papier zum Trocknen legt, so wird der Schwefel allmählig zu Schwefelsäure oxydirt, die das Papier schwärzt und verbrennt; und wird die Säure weggewaschen, so fährt das Pulver fort, sich auf diese Weise zu zersetzen. Die Zersetzung nimmt ihren Anfang, wenn das Pulver anfängt ein trocknes Ansehen zu erhalten. Dieses ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, und man sollte glauben, dafs der Niederschlag eigentlich hydrothionsaures Oxyd wäre, aber es giebt, nach dem Trocknen in einer Retorte, kein Wasser, wenn es erhitzt wird, und wenn man das in der Luft Getrocknete destillirt, giebt es so wenig Wasser, dafs es nur der zerfliefsenden Säure angehört haben kann. Schwefelplatina wird in Hydrothionalkali mit dunkeler Farbe aufgelöst; und leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eben ge-

fälltes Schwefelplatina, so verbindet es sich damit und wird hellbraun. In der Luft verfliegt das Schwefelwasserstoffgas wieder und die Masse wird schwarz. Wird es in einem Destillationsapparate erhitzt, so giebt es bei angehender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels ab, und wird Schwefelplatina im Minimum. Leitet man durch das salzsaure Oxydsalz Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Niederschlag, der aus salzsaurem Oxydul und Schwefelplatina zusammengesetzt ist, und welcher stellenweise verpufft, wenn man ihn zu rösten versucht. Auf dem trockenen Wege erhält man Schwefelplatina am leichtesten, wenn Platinasalmiak mit Schwefel gemischt und zum Verjagen des Salmiaks und des überschüssigen Schwefels in Destillationsgefäſsen erhitzt wird, wobei sich das Metall mit Schwefel im Maximum verbindet. Bei einer vermehrten Hitze entweicht ein Theil davon, und es bleibt Schwefelplatina im Minimum zurück. Beide sind grau, pulverförmig, und geben einen metallischen Strich. Durch Glühen werden sie leicht zerstört und geben reines Platina. Diese beiden Schwefelungsstufen entsprechen den beiden Oxyden, und 100 Theile des Metalls nehmen in ersterem 32,8, und im Letzteren 16,4 Theile Schwefel auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Platina leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platinatiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und eine Kohle zufällig hineinfällt. Phosphorplatina ist silberweiſs, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, daſs man Platina mit Phosphor im Maximum verbunden erhält, wenn Platinasalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und daſs man dieselbe Verbindung im Minimum bekommt, wenn das Platina, in Pulver und mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Fall würde es 30, und im letzteren 17,5 pC. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden.

Er glaubt gefunden zu haben, daſs die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatina's cubisch sei. Pelletier schlug vor, sich bei der Bearbeitung des Platina des Phosphors so zu bedienen, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Man glaubte eine Zeit, nach Collet Descotils Angabe, daſs sich das Platina mit Kohlenstoff verbinden könne und es dadurch leichter schmelzbar werde. Er fand, daſs es bis 3 pC. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Boussignaut hat gezeigt, daſs es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Silicium verbundenes Platina sei. Collet Descotils Angabe veranlaſste mich den Vesuch zu machen, geschmeidiges Platina dadurch zu bereiten, daſs ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmelzte, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen bereitet; dieſs gelang jedoch nicht. Das Platina wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Boussignaut's Angabe veranlaſste mich darauf, das Kohlenstoffplatina zu untersuchen, und ich fand dann, daſs es in höchstem Grade mit Silicium verbunden war, so daſs es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselerde bedeckte, daſs die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte dieses Silicium aus der Asche der zugesetzten Kohlen aufgenommen. Obgleich es glaublich ist, daſs Platina mit einer Portion Kohlenstoff verbunden werden kann, so ist doch dasjenige, was man allgemein dafür angesehen hat, die Verbindung des Platina mit Silicium. Boussignaut fand, daſs man das Platina mit kieselfreien Kohlen nicht zum Schmelzen bringen kann.

Platina verbindet sich leicht mit den mehrsten Metallen. In richtigen Proportionen gemengt, verbindet es sich mit mehreren unter diesen, mit einer oft sehr intensiven Feuer-Erscheinung. Fox fand, daſs, wenn man Platina mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei zusammenschmilzt, sich das Gemenge zum völligen Weiſsglühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platina zusammenge-

rollt, und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so daſs sie herumgeworfen wird. Das Platina hat groſse Verwandtschaft zum Kalium, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, werden kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platina mit Wasserstoff sind. Es verbindet sich leicht mit Arsenik. Man braucht nur arsenichte Säure auf weiſsglühendes Platina zu werfen, so verbinden sich beide und flieſsen zu einer metallischen Legirung zusammen. Mit Antimon giebt Platina eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der gröſste Theil des Antimons in Feuer weggebrannt werden kann. Mit Zink schmilzt es zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemenge zusammen, welches so spröde ist, daſs es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden. Zinn giebt mit Platina ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemenge. Ein geringer Zusatz von Platina ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern. Mit Kobalt kann es auch zusammengeschmolzen werden. Platina verbindet sich sehr leicht mit dem Blei; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platinatiegel zu gieſsen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf. Mit Wismuth kann es auch zusammengeschmolzen werden, und aus diesen beiden Metallen kann man durch Saigerung einen Theil des Platina abscheiden. Mit Kupfer verbindet sich das Platina leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $\frac{1}{26}$ Platina giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemenge ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Das geschmiedete Platina wird nicht von Quecksilber angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Doppelsalzes mit Ammoniak zurückbleibende, verbindet sich

bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgama ist butterähnlich, zähe und wird allmählig härter. Mit Silber schmilzt das Platina zu einer schwerflüssigen Mischung, die die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und die durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platina giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 pC. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weiſsen Farbe. Wenn die Einmischung von Platina mehr als 5 pC. ausmacht, so treibt das Silber bei der Kapellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platina und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, ist Platina immer der Auflösung in dem Grade beigemengt, daſs wenn man platinahaltiges Gold scheiden will, Silber zugesetzt wird, und bei der Ausziehung dieses Metalls mit Salpetersäure sich auch das Platina auflöst.

Platinasalze.

Das Platina giebt zwei Reihen von Salzen, die beide nur wenig bekannt sind; besonders aber ist unsere Kenntniſs der Oxydulsalze nur unbedeutend. Die Salze dieses Metalls zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, von Blutlauge nicht niedergeschlagen zu werden, und dadurch, daſs sie sich von den meisten Metallen, sogar vom Silber, metallisch niederschlagen lassen.

Die Oxydulsalze scheinen alle eine dunkele Farbe, zwischen schwarzbraun und grün, zu haben, und sie geben einen schwarzen oder schwarzbraunen Niederschlag von Oxydul, wenn sie mit kaustischen Alkalien behandelt werden. Schwefelsaures Platinaoxydul erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in kaustischem Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine so dunkelbraune Farbe, daſs sie durch eine sehr unbedeutende Menge des Salzes undurchsichtig ist. Mit Wasser verdünnt, nimmt sie eine rothe Farbe an, und scheint mit der Zeit in Oxyd-

salz verwandelt zu werden. Salpetersaures Platinaoxydul erhält man, wenn man das Oxydul in einer verdünnten, farbenlosen Salpetersäure auflöst. Die Auflösung ist der vorhergehenden an Farbe ähnlich, und trocknet zur honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, worin sich das Oxyd auf Kosten der Säure allmählig bildet, wenn diese etwas überschüssig zugesetzt war. Salzsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das salzsaure Oxydsalz zur Trockne abgedampft, pulverisirt und in einer Schale von Porzellan auf einer Sandkapelle der Hitze des geschmolzenen Zinns ausgesetzt wird, wobei man es von Zeit zu Zeit umrührt. Es entweicht dabei Salzsäure-Superoxydul oder Chlor, und es bleibt zuletzt ein grünlichgraues Pulver zurück, welches unter fortgesetzter Hitze nicht weiter verändert wird. Dieses Pulver ist das salzsaure Oxydulsalz; es ist in Wasser unauflöslich und läſst sich nicht mit Wasser benetzen. Von kochender Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zerlegt, aber es wird zum Theil in kochender concentrirter Salzsäure aufgelöst, wobei die Auflösung eine eigene rothe Farbe annimmt, die derjenigen des Oxydsalzes nicht ähnlich ist. Diese Auflösung enthält jedoch bloſs das Oxydulsalz. Sie wird von kaustischem Alkali mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. In der Glühhitze wird es zersetzt; es entweicht Salzsäure-Superoxydul ohne Spur von Wasser, und es giebt 0,733 Theile Metall. Essigsaures Platinaoxydul erhält man, wenn das nasse Oxydul in Essigsäure aufgelöst wird. Die Auflösung ist grünlich und trocknet zur dunkelbräunlichen, grünen Masse ein, die, mit einem Rückstand von etwas Oxydul, in Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Oxydsalze zeichnen sich durch eine rothe oder rothbraune Farbe aus, die in der Auflösung orangegelb ist. Sie werden von salzsaurem Kali und von salzsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Sie geben mit den meisten Alkalien und Erden Doppelsalze, die von mehr Alkali oder Erde nicht zersetzt werden. Von Eisenoxydulsalzen werden sie nicht niedergeschlagen, wenn nicht eine

Auflösung von Quecksilber zugesetzt wird, und dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Platina und Quecksilber. Von salzsaurem Zinnoxydul werden sie mit rothbrauner Farbe, und von Hydrothionalkali mit schwarzer oder brauner Farbe gefällt. Eisenfreies blausaures Alkali schlägt sie nicht nieder. Phosphor und die meisten Metalle scheiden das Platina in metallischer Form ab.

Schwefelsaures Platinaoxyd erhält man, wenn auf nassem Wege bereitetes Schwefelplatina in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die überschüssige Säure bei gelinder Wärme abgedampft wird. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Platina in Königswasser zur Trockne abgedampft, in ein wenig Wasser aufgelöst und mit einer zum Verjagen der Salzsäure hinreichenden Menge Schwefelsäure gemischt wird, wornach man es aufs Neue zur Trockne abdampft. Das trockene Salz ist beinahe schwarz, und die Auflösung ist dunkelbraun. Edmund Davy giebt an, daſs dieses Salz vom Salmiak nicht zersetzt wird, wenn sie nicht zusammen bis zur Trockne abgedampft werden, und daſs, wenn die Auflösung dieses Salzes mit Alkohol gemischt und damit eine Weile gekocht wird, ein schwarzer Stoff sich niederschlägt, und die Auflösung farbenlos oder nur ein wenig gelblich wird. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen, bis er nicht mehr als Säure reagirt, und wird darauf im Wasserbade getrocknet. Es ist ein feines, schwarzes und fürs Gefühl weiches Pulver, welches die Finger schwärzt und keinen Geschmack, aber einen schwachen, ätherartigen Geruch hat. In der Luft wird es nicht verändert. Beim Erhitzen wird es mit Zischen zerstört, bringt ein rothes Feuer hervor und giebt metallisches Platina. Es wird von Salzsäure, aber von keiner andern Säure aufgelöst. Von Ammoniak wird es mit der Zeit in Knallplatina verwandelt. Durch kaustisches Alkali wird es nicht verändert. Seine am meisten ausgezeichnete Eigenschaft ist, daſs es, wenn die geringste Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbraust, zu glühen an-

fängt, und damit so lange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig ist; aus derselben Ursache, weswegen der Platinadrath in H. Davy's Nachtlampe glüht. (Siehe den dritten Theil Art. Lampe.) Wenn dieses Pulver noch vor dem Trocknen mit Spiritus übergossen wird, so zersetzt es sich langsam mit Entwickelung von Essigdämpfen. Nach Döbereiner wird dabei der Sauerstoff der Luft eingesogen, der Alkohol verwandelt sich dann in Essigsäure und in Wasser, und die Platinaverbindung, die Döbereiner für ein Platinasuboxyd ansieht, hält sich unverändert. E. Davy hat sich dieser Eigenschaft zur Einrichtung eines tragbaren Feuerzeugs bedient, wobei ein in Alkohol angefeuchteter Schwamm benutzt wird. Als ich dieses Präparat nachzumachen versuchte, schlug der Alkohol nur schwefelsaures Platinaoxyd nieder. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. E. Davy giebt an, daſs es aus 96,25 Th. Platinametall und 3,75 Th. salpetrichter Säure bestehen solle. Salpetersaures Platinaoxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden: *a)* wenn das Oxyd in Salpetersäure aufgelöst wird; *b)* durch Fällung des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Baryt; und *c)* wenn salzsaures Platinaoxyd, so lange sich etwas vom Doppelsalze absetzt, mit Salpeter gemengt wird, wornach ein Drittel des Platinaoxyds, mit der Salpetersäure verbunden, in der Auflösung zurückbleibt, die eine honigdicke Masse giebt. Beim Abdampfen bis zur Trockne und beim Wiederauflösen in Wasser, bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Die Auflösung ist dunkelbraun. Salzsaures Platinaoxyd wird erhalten, wenn man die Auflösung in Königswasser abdampft. Es bildet eine rothe Salzmasse, die nach dem Verjagen des Krystallwassers schwarzbraun ist. Seine Auflösung in Wasser hat eine dunkele, gelbbraune Farbe. In Alkohol wird es leicht aufgelöst, und man bedient sich desselben in diesem Zustande, um Kali bei Analysen zu entdecken. Man löst alsdann das salzsaure Salz, dessen Base man entdecken wollte, in Alkohol auf. Enthielt es Kali, so wird ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz niedergeschlagen, sonst erhält

sich die Flüssigkeit klar. Kohlensaures Platinaoxyd scheint nicht zu existiren. Das Verhalten der übrigen Säuren zum Platinaoxyd ist noch nicht untersucht. Es scheint als ließe sich das salzsaure Platinaoxyd ungefähr auf dieselbe Art, wie das entsprechende Goldsalz zersetzen, wenigstens wenn es mit einigen Pflanzensäuren gemischt wird. Nach Coopers Versuchen erhält man, wenn weinsteinsaures Natron mit salzsaurem Platinaoxyd gemischt und das Gemenge beinahe zum Kochen erhitzt wird, einen schwarzen Niederschlag, der nach Cooper nur aus metallischem Platina und Wasser besteht, und der die ausgezeichnete Eigenschaft hat, bei angehender Glühung auf einige Augenblicke Weißglühend zu werden, als wenn es verbrennte, wobei es zu $\frac{1}{8}$ seines ersten Volumens vermindert wird. Wenn dieses Pulver wirklich nur Platina ist, so kann es zu einer näheren Kenntniß dieser sonderbaren Verbrennungs-Erscheinung dienen, die bei so vielen Körpern statt findet.

Doppelsalze.

Die Oxyde des Platina haben eine ausgezeichnete Neigung, mit den meisten Basen Doppelsalze zu geben; wir kennen hauptsächlichst die salzsauren Doppelsalze. Ich werde diejenigen, die man untersucht hat, anführen: Schwefelsäure, Kali und Platinaoxyd bilden ein in Wasser unauflösliches, basisches Doppelsalz, welches man erhält, wenn schwefelsaures Platinaoxyd mit kaustischem Kali gemischt und das Gemenge bis zum Kochen erhitzt wird. Man erhält einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Trocknen schwarz wird. Die Säuren verändern ihn nicht; aber er wird von kochender Salzsäure leicht aufgelöst. Er wird weder von Ammoniak, noch von kaustischem Kali verändert, wenn letzteres nicht in sehr concentrirtem Zustande darauf angewandt wird. In der Glühhitze wird er zersetzt. Er enthält nach E. Davy 10,84 pC. schwefelsaures Kali, 10,84 pC. Wasser; das übrige ist Platinaoxyd. Ein ähnliches Salz erhält man auch mit Natron. Es enthält 71,11 Th. schwefelsaures

Natron, 8,73 Th. Wasser und 84,16 Th. Platinaoxyd. Auch Ammoniak giebt unter derselben Bedingung ein ähnliches Salz, welches in Schwefelsäure und Salzsäure auflöslich ist. Es verpufft im Erhitzen schwach und wird durch Kochen mit Kalilauge zu Knallplatina verwandelt. Salzsäure, Kali und Platinaoxyd, werden niedergeschlagen, wenn salzsaures Kali dem salzsauren Oxyd beigemengt wird; es hat eine citronengelbe Farbe und man erhält es zuweilen als Pulver, zuweilen in kleinen, glänzenden Krystallen. In Säuren ist es unauflöslich, aber es wird von kaustischem Kali mit gelber Farbe aufgelöst. In kaltem Wasser ist es etwas auflöslich, mehr in kochendem, aber es läſst sich nicht in Alkohol auflösen; ein Umstand, der bei der Anwendung derselben in analytischen Untersuchungen nicht auſser Acht gelassen werden muſs. Dieses Salz enthält kein Wasser. Es besteht aus 19,45 Th. Kali, 46,77 Th. Platinaoxyd (=40,17 Platina) und 33,78 Th. Salzsäure. Das Platinaoxyd nimmt darin doppelt so viel Säure als das Kali auf. Salzsäure, Natron und Platinaoxyd, geben ein in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches von mehr zugesetztem Natron nicht niedergeschlagen wird. Dieses Salz enthält $19\frac{1}{4}$ pC. Krystallisationswasser, welches in der Wärme verjagt werden kann, ohne daſs das Salz zersetzt wird. Das Platinaoxyd nimmt hier, so wie im Vorhergehenden, doppelt so viel Säure als das Natron auf. Es enthält 11,72 pC. Natron und 36,4 pC. Platina. Werden diese Salze einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so entweicht Salzsäure-Superoxydul oder Chlor; und wenn die Masse mit Wasser übergossen wird, löst sich salzsaures Kali oder Natron auf, und das Platina bleibt zurück. Es ist jedoch dazu eine sehr heftige Weiſsglühhitze nöthig, wenn die Zersetzung vollkommen werden soll. Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxyd, ist ein in Wasser sehr schwer auflösliches Salz. Es hat eine reine citronengelbe Farbe und wird als ein schweres Pulver niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von Platina mit Salmiakauflösung gemischt wird. Hat es ein ziegelfarbiges Ansehen, so enthält es Iridium

und vielleicht Palladium. Diese können durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. Die rothe Auflösung wird, noch heiſs, filtrirt und setzt während der Abkühlung ein zinnoberrothes, krystallinisches Pulver ab; dieſs ist ein mit sehr wenig Platina verbundenes Iridiumsalz. Gieſst man die kalt gewordene saure Flüssigkeit wieder aufs Unaufgelöste und kocht sie aufs Neue, so kann man auf diese Weise das meiste vom Iridiumsalze ausziehen. Wenn das reine Doppelsalz einer gelinden Hitze ausgesetzt wird, die nicht zur Glühhitze geht, so giebt es Salzsäure, Wasser und salzsaures Ammoniak, und wird in ein graugrünes Pulver verwandelt, welches ein Doppelsalz von Salzsäure, Ammoniak und Platinaoxydul ist. Man erhält es auch, während Ammoniak sublimirt, wenn gröſsere Portionen des doppelten Oxydsalzes in einer Retorte zersetzt werden. Es ist in Wasser und in Säuren unauflöslich und wird nicht von kaustischem Kali zersetzt, aber geglüht wird es in Metall, Salzsäure, Wasser und Salmiak zerlegt. Vauquelin erhielt ein anderes auflösliches Doppelsalz, wenn er salzsaures Platinaoxydul mit Salzsäure und salzsaurem Ammoniak behandelte und die rothe Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlieſs, wobei es in vierseitigen Prismen von purpurrother Farbe krystallisirte. Dieses Salz ist in Wasser auflöslich und wird von kohlensaurem Natron in der Kälte nicht niedergeschlagen; aber es entwikkelt sich beim Kochen Ammoniak, und Platinaoxydul wird niedergeschlagen. Wenn das Salz einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, nimmt es eine dunkele Farbe an und überzieht sich mit einem glänzenden Metallhäutchen. Schwefelsäure, Platinaoxyd und Baryterde, geben ein mit den vorhergehenden schwefelsauren Doppelsalzen analoges, basisches Doppelsalz. Man erhält es, wenn salzsaure Baryterde zu einer Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd gesetzt wird, wobei man einen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erhält. Es wird in kochendheiſser concentrirter Salzsäure aufgelöst. Von Alkali wird es nicht zersetzt, und soll, nach E. Davy, beim

Glühen kein Gas, sondern nur Wasser geben. Salzsäure, Baryt und Platinaoxyd, bilden ein Doppelsalz, wenn eine Auflösung des salzsauren Oxydsalzes so lange mit Barytwasser gemischt wird, bis sich ein Niederschlag zeigt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Erde mit Platinaoxyd, und die Auflösung enthält Baryterde in grofsem Ueberschufs. Dampft man diese ab, so wird die Erde durch die Kohlensäure der Luft allmählig niedergeschlagen, und es schiefst endlich ein hellgelbes Salz in kleinen Krystallen an, welches ein Doppelsalz von der Baryterde und dem Platinaoxyd ist. Mit Strontianerde und Kalkerde verhält sich das Platinasalz auf gleiche Weise. Das letztere Salz krystallisirt nicht. Wird eine Auflösung von salzsaurem Platinaoxyd mit kohlensaurer Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, es bildet sich in der Auflösung ein neutrales Doppelsalz, und es bleibt ein basisches Salz unaufgelöst zurück. Das basische Salz der Talkerde giebt nach dem Glühen Platina und kaustische Talkerde. Diese basischen Salze sind orangegelbe, schwere, in Wasser unauflösliche Pulver, die beim Glühen zuerst eine Portion Wasser geben, ehe sie zersetzt werden. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Platinaoxyd mit salzsaurer Thonerde gemischt wird, so erhält man ein unauflösliches Doppelsalz, welches dem Ansehen nach den vorher erwähnten schwefelsauren Doppelsalzen ähnlich ist. Es wird von kochendheifsen Säuren etwas aufgelöst. Im Glühen soll es, nach E. Davy, nur Wasser geben, welches wenigstens 27 pC. vom Gewicht des Salzes ausmacht. Blausäure, Kali und Platinaoxyd, geben ein saffrangelbes, krystallisirendes Salz, welches man erhält, wenn salzsaures Platinaoxyd mit Blutlauge gemischt und das Gemenge zur Krystallisation abgedampft wird. Dieses Salz wird auch, nach L. Gmelin, erhalten, wenn man ein Pulver von metallischem Platina mit gleichen Theilen des Cyaneisenkaliums mischt, und nachher bis zum angehenden Glühen, aber nicht höher, erhitzt. Das Platina scheidet einen Theil des Eisens vom Cyan, und wenn die Masse

in Wasser aufgelöst wird, kann man das Platinasalz durch Krystallisation abscheiden. Die Farbe der Krystalle ist gelb, nach der Richtung der Axe aber hellblau. Sie verwittern in der Luft und werden blaſsroth, behalten aber dabei noch 12,4 pC. Wasser, welches sie erst in einer höheren Temperatur abgeben. Mit dem Silberoxyd giebt das Platinaoxyd doppelte basische Salze, sowohl mit Schwefelsäure als mit Salzsäure. Sie werden niedergeschlagen, wenn das Platinasalz mit salpetersaurem Silber gemischt wird. Sie haben eine graugelbe Farbe. Ein groſser Ueberschuſs von Salzsäure zieht das Platinaoxyd wieder aus. Eine ähnliche basische Verbindung giebt das Platinaoxyd ebenfalls, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit salzsaurem Platina gemischt wird. Es entsteht ein bräunlicher Niederschlag, welcher, wie ich schon erwähnt habe, bei gelinder Hitze in Calomel, sich sublimirt und in ein unvollkommen zersetztes Platinaoxyd, das als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, zerlegt wird.

Die Unveränderlichkeit des Platina's im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den mehrsten Säuren, seine Eigenschaft in geschmiedetem Zustande, nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefäſsen und zu verschiedenen chemischen Instrumenten, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Wegen der Schwierigkeit, es in schmiedbarem Zustande zu erhalten, ist es etwas theuer; es ist jedoch weit weniger theuer als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von $4\frac{1}{2}$mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man sich der Platinatiegel bedient, muſs man, um sie zu erhalten, folgendes beachten: *a)* daſs man Mischungen, die Salzsäure-Superoxydul entwickeln können, nicht darin behandelt; *b)* daſs man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinaoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c)* daſs man darin

keine solche Mischungen glüht, wo ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn diese verbinden sich dann mit dem Platina, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platina mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d)* beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weifsglühen kommen zu lassen, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich selbst nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem Platina, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindes Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, hat jedoch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, dafs man ihn als verdorben ansehen kann; *e)* dafs man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen läfst, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Silicium verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre in Gebrauch gewesen ist, fängt er an spröde zu werden und bekommt Risse. — Risse an Platinatiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht so stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platina hinein, und der Rifs öffnet sich leicht wieder. — Man hat angefangen, Kochgefäfse aus Kupfer zu verfertigen, die mit einem dünnen Häutchen von Platina, nach Art des Plaited der Engländer, überzogen werden. Cooper hat gezeigt, dafs der Niederschlag, den man aus einer Auflösung von Platina mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimirung des gefällten salzsauren Quecksilbersalzes, mit gewöhnlichem Strafs oder Flufs das reinste schwarze Email giebt.

2. Iridium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor und macht einen Bestandtheil sowohl der eigentlichen Platinakörner, als der schwereren Schuppen aus, welche aus einem Osmietum-Iridii bestehn, und welcher ich beim Osmium schon erwähnt habe. Es wurde, mit dem Osmium zugleich, von Tennant entdeckt.

Man erhält es aus dem in Königswasser unauflöslichen Rückstande vom Platinasande, welcher aus Iridium und Osmium besteht, die mit Titanoxyd und Chromeisen mechanisch gemengt sind. Ein sehr kleiner Theil vom Iridium wird bei der Auflösung des Platina's von den Säuren aufgenommen. Der unauflösliche Rückstand macht ungefähr $\frac{1}{27}$ vom Gewicht des Platinasandes aus. Er wird gut ausgewaschen, zum feinen Pulver gerieben, und über einer Weingeistlampe in einem offenen Silbertiegel mit $1\frac{1}{2}$ mal seines Gewichts Kalihydrat zusammengeschmolzen. Die Metalle werden dann auf Kosten der Luft oxydirt und verbinden sich mit dem Kali. Diese Oxydation geht langsam und fordert oft ein fortwährendes Glühen von einer Stunde. Das osmiumsaure Kali ist in Wasser auflöslich und wird ausgezogen, wobei eine Verbindung von Iridiumoxyd mit Kali zurückbleibt. Die letztere wird, zur weiteren Behandlung, in Salzsäure aufgelöst. Läſst die Salzsäure etwas Unaufgelöstes zurück, so wird es aufs Neue mit Kalihydrat behandelt.

Man kann sich auch, statt des Kali's, des Salpeters bedienen, wobei das Metallpulver in einer Porzellan-Retorte mit doppelt so viel Salpeter geglüht wird, so lange sich etwas Gas entwickelt. Diese letztere Methode hat jedoch das Unvortheilhafte, daſs sich das Osmiumoxyd weniger gut in der Verbindung erhält; man muſs es deswegen auch in einer Vorlage aufnehmen, die kaustisches Kali oder Kalkmilch enthält. Auſserdem wird auch die Retorte vom Kali des Salpeters etwas angegriffen und die Bestandtheile der Retorte mischen sich mit den Metalloxyden. Man zieht das osmiumsaure Kali mit Wasser aus und das Iri-

diumoxyd wird in Salzsäure aufgelöst. Diese Auflösung ist blau, wenn sie rein ist; aber da sie gewöhnlich Eisenoxyd und Titanoxyd zugleich enthält, so hat sie eine grünliche Farbe. Diese fremden Oxyde können zwar durch einen zweckmäfsigen Zusatz von kaustischem Kali, oder durch Kochen der Flüssigkeit abgeschieden werden, aber man verliert dabei immer ein wenig Iridiumoxyd, welches mit ihnen gefällt wird; es ist also am besten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu mischen und sie bis zum Kochen zu erhitzen, wobei sie eine rothe Farbe annimmt und Iridium auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht wird, die bei der Fällung dem Titanoxyd nicht mehr folgt. Es wird darauf kaustisches Ammoniak mit der Vorsicht zugesetzt, dafs die Flüssigkeit beinahe, aber nicht völlig gesättigt wird. Sie wird dabei eine halbe Stunde gekocht, wobei sich das Titanoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, man concentrirt sie stark und mischt sie darauf mit einer gesättigten Auflösung von Salmiak, wobei man einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag erhält, welches ein salzsaures Doppelsalz von Iridiumoxyd mit Ammoniak ist. Die Flüssigkeit wird aufs Neue concentrirt, und setzt man mehr Salmiak zu, so erhält man einen neuen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit endlich farbenlos wird.

Man wäscht das niedergeschlagene Doppelsalz mit etwas kaltem Wasser aus, trocknet es und erhitzt es bis zur Glühhitze, wobei reducirtes Iridium zurückbleibt, welches jedoch mit Wasser gewaschen werden mufs, um von einer Einmischung von salzsaurem Kali befreit zu werden.

Sowohl das Wasser, womit das Salz gewaschen worden ist, als die farbenlose Flüssigkeit, woraus man es mit Salmiak niedergeschlagen hat, enthalten noch Iridium und Eisenoxyd; sie werden also zusammengemischt, mit vielem Wasser verdünnt und mit kaustischem Ammoniak, welches das Eisenoxyd abscheidet, niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und das Salz geglüht, wobei sich das Iridium reducirt. Das salzsaure Kali, womit es gemengt ist, wird mit Wasser ausge-

gezogen. Die hier beschriebene Darstellung des Iridium ist von Vauquelin angegeben. Man erhält Iridium auf diese Art in einem nicht zusammenhängenden Pulver von metallischem Ansehen, das dem Platina ähnelt. In unseren Oefen schmilzt es nicht, wohl aber bei der Hitze, die bei der elektrischen Entladung oder vom Nevmans-Gebläse hervorgebracht wird. Children schmolz Iridium bei der Entladung seiner elektrischen Säule von ungewöhnlich grofsen Platten, und erhielt dabei ein ungeschmeidiges Metallkorn, von der Farbe und dem Ansehen des Platina's. Iridium für sich kann weder von Königswasser, noch von der Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt werden. In Verbindung mit Platina, nimmt Königswasser eine geringe Portion davon auf. Die einzige Art, dieses Metall zu oxydiren, ist durch Glühen mit einem Alkali.

Iridium hat 3 Oxyde, von welchen jedoch keins im isolirten Zustande ist untersucht worden. Ich werde sie jetzt noch mit den Namen: Oxydul, blaues Oxyd, rothes Oxyd, von einander unterscheiden.

a) Das Oxydul oder das farbenlose Oxyd. Die Verbindung des farbenlosen Oxyds mit Salzsäure wird erhalten, wenn man in die blaue Auflösung des Iridiumoxyds in Salzsäure, Schwefelwasserstoffgas durchstreichen läfst. Die Flüssigkeit wird trübe, setzt Schwefel ab und wird farbenlos. Man erhält es ebenfalls, sowohl wenn das Doppelsalz mit Ammoniak digerirt wird, dessen Wasserstoff das blaue Salz zum farbenlosen reducirt, als auch wenn die blaue Auflösung mit einem Eisenoxydulsalze gemischt wird. Ob oder auf welche Art das Oxydul aus dieser Verbindung niedergeschlagen wird, ist noch nicht ausgemittelt.

b) Blaues Oxyd wird gebildet, wenn Iridium auf Kosten der Luft, unter Mitwirkung der Alkalien, oxydirt wird. Dieses Oxyd giebt mit den Säuren blaue Salze; aber es zeichnet sich auch durch seine grofse Verwandtschaft zu Salzbasen aus, mit welchen es Verbindungen giebt, die iridiumsaure Salze genannt werden können. Das in Wasser auflösliche Pulver, welches man

durch Glühen mit Kali erhält, ist iridiumsaures Kali, wovon ein sehr unbedeutender Theil in überschüssigem Kali auflöslich ist. Die iridiumsauren Salze sind entweder grün, blau, oder von Purpurfarbe; aber sie sind bisher beinahe gar nicht untersucht worden. Iridiumsaure Thonerde ist nach Vauquelin eine besonders schöne blaue Farbe, so reich, daſs sie seiner Meinung nach wohl den Farbestoff im Saphir ausmachen könnte, welcher nicht $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht dieser Steinart ausmacht.

c) Rothes Oxyd wird erhalten, wenn das blaue Salz durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt wird. Es zeichnet sich durch die rothe Farbe seiner Verbindungen aus, die bisweilen eine solche Tiefe hat, daſs sie ein schwarzes Ansehen haben. In diesem Zustande befindet sich das Iridium in der Platinaauflösung; aber es bedarf sehr wenig Iridium, um den Platinasalzen eine intensive Farbe zu geben. — Es ist einleuchtend, daſs, da noch keins dieser Oxyde im abgeschiedenen Zustande untersucht worden ist, es möglich ist, daſs die isolirten Oxyde nicht dieselbe Farbe wie ihre Verbindungen haben könnten. Das ungleiche Farbenspiel, welches es von blau, roth, und wenn es von Eisen verunreinigt ist, auch von grün, giebt, gab Tennant die Veranlassung zu seinem Namen, der von Iris, dem Regenbogen, hergenommen ist.

Schwefeliridium erhält man, nach Vauquelin, wenn das blaue Doppelsalz mit Ammoniak in einer Retorte mit Schwefel behandelt wird. Die Verbindung ist ein schwarzes Pulver, welches 25 pC. Schwefel enthalten soll.

Iridium verbindet sich leicht mit den Metallen. Ein Theil Iridium mit 8 Th. Blei giebt ein geschmeidiges Metall, welches härter als Blei ist. Das Blei kann auf einer Kapelle abgetrieben werden und läſst das Iridium als ein grobes Pulver zurück. 1 Th. Iridium mit 4 Th. Kupfer giebt eine blaſsrothe, geschmeidige Metallmischung. 1 Th. Iridium und 4 Th. Zinn, bilden gleichfalls eine geschmeidige Metallverbindung. Diese Verbindung geschieht erst in der Weiſsglühhitze. Silber kann auch mit Iridium verbunden werden, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren.

Alle diese Metallmischungen lassen pulverförmiges Iridium unaufgelöst zurück, wenn das andere Metall in Säuren aufgelöst wird. Iridium verbindet sich mit Platina, und giebt diesem Metall einige Eigenschaften, die es noch vorzüglicher zum chemischen Gebrauch machen. Durch den Grad von Sättigung, den das Platina durch Einmischung dieses Metalls erhalten hat, verbindet es sich nicht mehr so leicht mit anderen Stoffen; daher können die Platinatiegel, welche aus Platina gemacht sind, das auf dem trocknen Wege aus dem Platinasande gewonnen worden, und worin es also noch mit Iridium, Rhodium und Palladium verbunden ist, der Einwirkung der darin geglüheten Stoffe besser widerstehen, als diejenigen, die aus Platina, welches auf dem nassen Wege von aller Beimischung gereinigt worden ist; eine Beachtung, die gewifs keinem hat entgehen können, der, nachdem er gewohnt war, mit einem Tiegel von Jeanetty zu arbeiten, diesen auf einmal mit einem der aus England erhaltenen hat vertauschen müssen.

Die Salze dieses Metalls sind noch nicht studirt; Vauquelin ist beinahe der einzige, welcher damit einige Versuche angestellt hat. Von den farbenlosen und den blauen weifs man nichts mehr, als dafs sie existiren; die rothen sind etwas mehr bekannt. Man hat gefunden, dafs die rothen Auflösungen ihre Farbe verlieren, ohne niedergeschlagen zu werden, wenn man sie mit Blutlauge, schweflichter Säure, oder einer Infusion auf Galläpfel mischt, wobei sie gewöhnlich zu Oxydulsalzen reducirt werden.

Schwefelsaures und salpetersaures Iridiumoxyd erhält man, wenn das blaue iridiumsaure Kali in diesen Säuren aufgelöst und die Auflösung in Schwefelsäure mit einem Zusatz von Salpetersäure gekocht wird. Die Auflösung hat eine violette Farbe. Salzsaures Iridiumoxyd wird erhalten, wenn das schwarze salzsaure Doppelsalz vom blauen Oxyd und Ammoniak, mit Salzsäure-Superoxydul behandelt wird, welches das Ammoniak zersetzt, und das blaue Oxyd zum rothen oxydirt.

Man dampft die hierbei gebildete freie Salzsäure ab und erhält ein leicht auflösliches Salz, dessen Auflösung hochgelb ist und unter freiwilliger Abdampfung octaëdrische, rothe Krystalle giebt.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und blaues Oxyd, bilden ein schwarzes (tief dunkelblaues) Salz, welches in Krystallen anschiefst, wenn die blaue Auflösung des iridiumsauren Kali's in Salzsäure abgedampft wird. Salzsäure, Kali und rothes Oxyd, geben auch ein schwarzes (tief purpurrothes) Salz, welches in Octaëdern anschiefst. Es wird in 15 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es krystallisirt, bis dafs 23 Th. der kalt gewordenen Auflösung 1 Th. Salz aufgelöst enthalten. Von kaltem Wasser wird es so langsam aufgelöst, dafs man es beinahe für unauflöslich halten kann. Vauquelin fand, dafs es 37 pC. Metall und 13 pC. salzsaures Kali giebt. Man kann daraus für die Zusammensetzung des Oxyds keine Berechnung machen. Des Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und rothem Oxyd, habe ich schon bei der Bereitung des Metalls erwähnt. Es hat ein schwarzes Ansehen, aber die Farbe ist eigentlich ein sehr tiefes Purpurroth. Ein Theil dieses Salzes wird in 20 Th. Wasser von + 14° aufgelöst. Ein Theil des Salzes in 4000 Th. Wasser aufgelöst, färbt es merklich roth. Kaustisches Ammoniak zerstört die Farbe, ohne es niederzuschlagen. Es giebt geglüht 45 pC. Iridium.

3. Rhodium.

Dieses Metall kommt im Platinasande vor, wovon es ungefähr $\frac{1}{4000}$ ausmacht. Es wurde von Wollaston entdeckt.

Ich habe vorher beim Platina angeführt, dafs, nachdem dieses Metall aus der Auflösung des Platinasandes in Königswasser mit Salmiak niedergeschlagen ist, die übrigen aufgelösten Metalle mit Zink gefällt werden.

Der letztgenannte Niederschlag wird in Königswasser wieder aufgelöst, mit 3mal so viel Kochsalz, als das Metall wiegt, versetzt und zur Trockne abgedampft. Diese Salzmasse ist ein Gemenge von zwei salzsauren Doppelsalzen von Natron, das eine mit Platinaoxyd und das andere mit Rhodiumoxyd, mit einem Ueberschuſs von zugesetztem Kochsalz. Man reibt es zum feinen Pulver, laugt es mit Alkohol aus, wodurch das zuletzt zurückbleibende Rhodiumoxydsalz nicht aufgelöst wird. Dieses wird in Wasser aufgelöst und krystallisirt. Aus diesem Salze kann man Rhodium erhalten, wenn man es entweder mit Zink niederschlägt, oder das Salz heftig glüht. Im ersten Fall erhält man das Metall als ein dunkles Pulver, im letzteren als eine weiſse, silberglänzende, ungeflossene Masse, woraus das rückständige salzsaure Natron mit Wasser ausgezogen werden muſs.

Das Rhodium hat man in der Hitze unserer Oefen bisher nicht schmelzen können. Mit Borax geglüht, sintert es zusammen und wird silberweiſs. Sein specifisches Gewicht scheint nicht 11,0 zu übersteigen. Dieses Metall hat, so wie das vorhergehende, eine so geringe Verwandtschaft zu den Säuren, daſs es für sich allein weder von Salpetersäure, noch von Königswasser aufgelöst werden kann. Aber wenn es mit gewissen Metallen zusammengeschmolzen wird, z. B. mit Platina, Wismuth, Kupfer, so kann es mit diesen in Königswasser aufgelöst werden. Es bleibt dagegen unaufgelöst, wenn man seine Legirungen mit Gold und Silber aufzulösen versucht. Das Rhodium hat drei Oxyde, wovon das höchste und das niedrigste Salzbasen sind, aber das mittlere sich zu den Salzbasen wie eine Säure, und zu Säuren wie ein Superoxyd verhält.

1) Rhodiumoxydul wird gebildet, wenn Rhodium als feines Pulver in offener Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Es bildet dann ein schwarzes Pulver, welches gar keinen metallischen Glanz hat, auch dann nicht, wenn es mit dem Polierstahl gerieben wird. Erhöht man die Temperatur bis zur völligen Rothglüh-

hitze, so wird das Metall reducirt und nimmt seinen metallischen Glanz wieder an; erniedrigt man die Temperatur, so oxydirt es sich aufs Neue. Mit Zucker oder ein wenig Oel gemengt, wird es beim angehenden Glühen mit einem gelinden Zerknistern reducirt. Auf diese Art bereitet, ist es in Säuren unauflöslich. Es besteht aus 100 Th. Rhodium und 6,71 Th. Sauerstoff, und enthält also 6,288 pC. Sauerstoff.

2) Das mittlere Oxyd erhält man, wenn pulverförmiges Rhodium in einem offenen Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen wird. Ein geringer Zusatz von Salpeter beschleunigt die Oxydation bedeutend. Wenn die Masse zu glühen anfängt, entzündet sich das Rhodium, giebt eine schwache Verpuffung, die Masse schwillt auf und ist nach dem Erkalten dunkelbraun. Das freie Alkali wird durch Wasser ausgezogen. Es enthält kein Rhodium aufgelöst; aber es läſst ein braunes Pulver unaufgelöst, welches eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali ist. Man wäscht es mit kochendem Wasser und zieht dann das Kali mit verdünnter Salpetersäure aus, welche das Oxyd als ein flohbraunes Pulver unaufgelöst zurückläſst. In der Glühhitze wird es reducirt und giebt Wasser und Sauerstoffgas. Dieses Oxyd verbindet sich nicht allein mit Kali, sondern auch mit anderen Salzbasen. Mischt man z. B. Kalk oder Thonerde mit dem Alkali, so enthält das Oxyd, nach dem Auslaugen des Kalihydrats mit Wasser, die zugesetzte Base; ein Umstand, welcher darauf beruht, daſs sich das Kali vorzugsweise mit Wasser zum auflöslichen Hydrat verbindet, da die andere, schwächere Base durch die Unauflöslichkeit der Verbindung mit dem Oxyd verbunden bleibt. Alle diese Verbindungen sind dunkelbraun. Schwefelsäure mit diesem Oxyde digerirt, entwickelt Sauerstoffgas und Salzsäure, das Superoxydul der Salzsäure oder Chlor, wobei sich das Oxydulsalz bildet. Ein Umstand, der hiebei Verwunderung erregt, ist, daſs, da das Metall eine höhere Oxydationsstufe hat, die eine Salzbasis ist, das intermediäre Oxyd nicht auf eine solche Art von der Salzsäure zersetzt wird, daſs sich salz-

saures Oxydul und salzsaures Oxyd bilden. Das Metall nimmt in diesem Oxyd doppelt so viel Sauerstoff wie im vorhergehenden auf, und es enthält 11,76 pC. Sauerstoff. Seine Sättigungscapacität als Säure ist im unauflöslichen Kalisalze $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts oder 2,94.

3) Die höchste Oxydationsstufe erhält man, wenn das Rhodium, mit überschüssigem Platina verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; von den zwei niedrigern Oxydationsstufen jedoch kann es gar nicht hervorgebracht werden. Ich habe angeführt, wie man bei der Reinigung des Platina's, auf dem nassen Wege, ein in Alkohol unauflösliches Doppelsalz von Salzsäure, Rhodiumoxyd und Natron erhält. Aus der Auflösung dieses Salzes wird das Rhodiumoxyd erhalten, wenn man es mit in geringem Ueberschufs zugesetztem, kaustischem Kali niederschlägt, wobei es als ein flockiger, rothbrauner, eisenoxydähnlicher Körper niederfällt. Dieser ist das Hydrat des Oxyds. Wird das Oxyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, so enthält es Ammoniak, ist dunkeler von Farbe, und wenn man den getrockneten Niederschlag erhitzt, wird er mit Zischen zersetzt, giebt Wasser, Stickstoffgas und reducirtes Rhodium. Erhitzt man das Hydrat in einem Destillationsgefäfse, so giebt es Wasser und wird schwarz. Bei fortgesetztem Erhitzen trifft in der Masse des Oxyds eine schwache Feuererscheinung ein, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt Rhodiumoxydul zurück. Diese Erscheinung gleicht derjenigen, wobei das Superoxyd der Salzsäure unter Feuererscheinung in Superoxydul reducirt wird. Wenn, nach der Erklärung, die ich bei der Beschreibung des Zuletztgenannten angeführt habe, der Sauerstoff in der rückständigen Verbindung mit dem Radikal näher verbunden worden ist, als er in der zerstörten damit verbunden war, so findet man leicht die Ursache, warum keines der auf dem trockenen Wege gebildeten Oxyde, worin der Sauerstoff und das Metall inniger verbunden sind, die höhere Oxydationsstufe hervorbringen können, worin die Verbindung weniger innig ist, welche also nur auf dem

nassen Wege und unter günstigen Umständen möglich ist, zu denen hauptsächlich die Bildung von Doppelsalz zu gehören scheint. Wir haben Ursach zu vermuthen, daſs das Metall hierin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden ist.

Schwefel-Rhodium kann sowohl auf dem trockenen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiede-Esse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das salzsaure Doppelsalz von Rhodiumoxyd und Ammoniak mit Schwefel erhitzt werden. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel, woraus also folgt, daſs es dem intermediären Oxyd proportional ist. Wollaston bediente sich des schwefelsauren Rhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit Hydrothionalkali mischt, wovon es Anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches der höchsten Oxydationsstufe proportional ist, und welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatina.

Rhodium schmilzt mit Arsenik zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und läſst das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, daſs aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können.

Die Rhodiumsalze sind noch wenig bekannt. Die Oxydulsalze zeichnen sich durch eine dunkele Farbe

und Unauflöslichkeit in Wasser aus. Schwefelsaures Rhodiumoxydul erhält man entweder, wenn das Oxydsalz gelinde geglüht wird, oder wenn Schwefelrhodium bei einer gelinden Hitze geröstet, oder wenn das intermediäre Oxyd mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist ein schwarzes, in Wasser unauflösliches Pulver, woraus kaustisches Kali wenigstens einen Theil der Schwefelsäure auszieht. Salzsaures Rhodiumoxydul wird erhalten, wenn das intermediäre Oxyd mit Salzsäure behandelt wird. Es entwickelt sich Salzsäure-Superoxydul und das Oxydulsalz bildet ein in Wasser unauflösliches, umbrafarbiges Pulver. Es wird weder vom Königswasser, noch von der Salpetersäure verändert, sie mögen in noch so concentrirtem Zustande angewandt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es in einem geringen Grade mit schwacher Rosenfarbe aufgelöst, aber es wird von kaustischem Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch kaustisches Kali wird es nicht zersetzt. In der Weifsglühhitze wird es zerlegt und giebt 77,25 pC. silberglänzendes, metallisches Rhodium.

Die Oxydsalze werden gebildet, wenn die höchste Oxydationsstufe von Säuren aufgelöst wird. Sie werden nicht von kohlensaurem Alkali gefällt, auch nicht von salzsaurem Kali oder Natron, oder von der Blutlauge. Salzsaures Zinnoxydul giebt diesen Salzen eine dunklere Farbe und schlägt das Oxyd nach einer Weile nieder. Das Oxyd ist in Säuren wieder auflöslich. Alle nachfolgende Metalle, Palladium und Silber ausgenommen, schlagen Rhodium daraus nieder. Schwefelsaures Rhodiumoxyd erhält man, wenn Schwefelrhodium, auf dem nassen Wege bereitet, in concentrirter, rauchender Salpetersäure aufgelöst wird; man bekommt dabei eine gelbbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver. Das letztere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd, und das erstere ist eine Auflösung davon in Salpetersäure. Gießt man die Säure ab, so wird das braune Pulver in Wasser aufgelöst. Die Auflösung trocknet zum braunen Syrup ein, ohne Zeichen von Krystallisation. Versucht man, das Wasser durch Hitze zu verjagen, so bläht sich das Salz wie Alaun auf und läfst

eine sehr aufgeschwollene, poröse Masse zurück. Gieſst man Wasser darauf, so sieht es aus, als wäre es darin unauflöslich; aber es löst sich darin allmählig auf, gerade wie gebrannter Alaun. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einigen Stunden an zu zerflieſsen, und wird auf diese Art eher flüssig, als wenn es mit Wasser übergossen wird. Die Farbe der concentrirten Auflösung ist dunkelroth, ins Gelbe übergehend, und ich habe zu finden geglaubt, daſs, nachdem man es einige Zeit aufbewahrt hatte, es noch röther geworden war. Salpetersaures Rhodiumoxyd wird erhalten, wenn das Oxyd bis zur Sättigung in Salpetersäure aufgelöst wird. Es bildet ein dunkelrothes, zerflieſsendes Salz. Salzsaures Rhodiumoxyd wird auf dieselbe Art bereitet, und verhält sich eben so. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, erhält es sich lange unverändert, aber es giebt endlich Sauerstoffgas, wasserhaltige Salzsäure und salzsaures Rhodiumoxydul, welches erst beim Glühen zerlegt wird. Salzsaures Rhodiumoxyd ist in Alkohol auflöslich. Essigsaures Rhodiumoxyd bildet eine rothe Auflösung.

Doppelsalze.

Salzsäure, Kali und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, dunkelrothes Salz. Man erhält es am besten, wenn man das Gemenge von salzsaurem Platinaoxyd mit salzsaurem Rhodiumoxyd, statt es mit Kochsalz und Alkohol zu zersetzen, mit salzsaurem Kali so lange versetzt, als noch etwas niederfällt, dann setzt man es noch im Ueberschuſs zu und überläſst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Das Platinasalz wird niedergeschlagen und das Rhodiumsalz schieſst in vierseitigen, rechtwinkligen Prismen mit vierseitig zugespitzten Enden an. Die Seitenkanten sind abgestumpft, und diese Abstumpfungsfläche macht mit der Seitenfläche des Prisma einen Winkel von ungefähr 120°. Salpetersäure, Natron und Rhodiumoxyd krystallisirt in dunkelrothen Krystallen, ist in Wasser leicht auflöslich, aber läſst sich nicht in Alkohol auflösen. Salzsäure, Na-

tron und Rhodiumoxyd schiefst in Krystallen von einer schönen, dunkelrothen Farbe an, die, da das Rhodium in dieser Verbindung bei seiner Bereitung aus dem Platinasande sich zuerst zeigt, die erste Veranlassung zu seinem Namen von ῥόδη, Rose, gab. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser und wird bei starker Rothglühhitze zersetzt, wobei reducirtes Metall und salzsaures Natron zurückbleibt. In der Luft verwittert es allmählig zu einem dunkelrothen Pulver. Ich habe dieses Salz durch eine Zusammenmischung von salzsaurem Rhodiumoxyd mit salzsaurem Natron nicht hervorbringen können. Die Farbe der Flüssigkeit wird nicht davon verändert, und als ich das Gemenge abdampfte, krystallisirte das Kochsalz für sich, und das Rhodiumsalz trocknete zwischen den Cuben ein; es sind also eigene Umstände nöthig, unter denen sie sich nur verbinden können. Essigsäure, Natron und Rhodiumoxyd, geben ein rothes, in Wasser leicht auflösliches, aber in Alkohol unauflösliches Doppelsalz. Salzsäure, Ammoniak und Rhodiumoxyd, geben ein schwerauflösliches, schmutziggelbes Salz, welches in einem Ueberschuſs von Säure mit rubinenrother Farbe aufgelöst wird. Beim Abdampfen schieſsen rubinenrothe, sechsseitige Blätter an. Vom Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es giebt geglüht 28 bis 29 pC. Rhodium. Durch kaustisches Kali wird es mit Entwickelung von Ammoniak aufgelöst.

4. Palladium.

Das Palladium findet sich hauptsächlich im Platinasande, welcher es in gediegenem Zustande enthält, doch hat man es auch in einem anderen mit Platina mechanisch gemengtem Erze aus Brasilien gefunden. Palladium bildet darin gröſsere und kleinere metallische Schuppen von einer strahligen Textur, worin die Strahlen von der einen Seite der Schuppe divergiren.

Das Palladium wurde im Jahr 1803 von Wollaston entdeckt, welcher, ohne seinen Namen zu erkennen zu geben, eine gewisse Quantität dem Mineralienhändler

Forster in London zum Verkauf übergab. Man machte hin und wieder Muthmaſsungen über die Natur dieses Körpers, und wovon es sich herleitete, und man schien ziemlich allgemein anzunehmen, daſs dieses neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platina mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenewix erklärte dann, daſs er durch Kunst Palladium dargestellt habe, als er Auflösungen von Quecksilber und Platina mischte, sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällte und das Gemisch schmolz; aber seine Methode gelang keinem anderen, und es ist endlich in diesen letzteren Jahren bekannt geworden, daſs er zur Schmelzung der Niederschläge Kohlenpulver und Borax anwandte, und daſs das, was er eigentlich als Palladium ansah, nichts anderes als eine Verbindung von Platina mit Silicium und Boron war. Endlich gab Wollaston folgende Methode zur Darstellung dieses bis zu der Zeit problematischen Metalls an: Man löst Platinasand in Königswasser auf, dampft die Auflösung bis zum Verjagen der freien Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und setzt dann eine Auflösung von Cyan-Quecksilber (blausaurem Quecksilberoxyd) so lange hinzu, als noch etwas niedergeschlagen wird. Es geschieht bisweilen, daſs anfangs kein Niederschlag statt findet, aber dieser erfolgt dann nach einer Weile. Das Palladium wird allein niedergeschlagen, weil keines der übrigen Metalle das Quecksilbersalz zersetzt. Der Niederschlag ist hellgelb, und giebt bei einer starken Glühhitze reines metallisches Palladium. Man erhält aus dem Platinasande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium. Vauquelin hat eine andere Methode, das Palladium darzustellen, angegeben, welche gewiſs weniger leicht ist. Das bei der Extraction des Platina's mit Zink niedergeschlagene Metallgemenge (Siehe Seite 264.) wird erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure gewaschen, in Königswasser aufgelöst, die Auflösung durch Abdampfung neutralisirt und mit Salmiak niedergeschlagen, welcher das Platina abscheidet, und wovon noch mehr beim Abdampfen bis zur Trockne abge-

schieden wird. Die Masse wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, die zwei ammoniakalische Doppelsalze, das eine von Rhodium und das andere von Palladium, auflöst. Ersteres wird durch Neutralisirung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen (weil die neutrale Verbindung, so wie wir es gesehen haben, schwerauflöslich ist), welches so lange zugesetzt wird, als noch ein rother Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht, Palladium bleibt dann zurück, doch gewifs weniger rein als das, was man nach der vorher angeführten Methode dargestellt hat.

Dieses Metall ist dem Ansehn nach dem Platina völlig ähnlich. Es ist sehr geschmeidig, und sein eigenthümliches Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 11,3, und nachdem es gewalzt ist 11,8. Es schmilzt äufserst schwer und ist dabei feuerfest. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weifsglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es auf der Oberfläche mit bläulicher Farbe an und wird suboxydirt, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; aber es giebt jedoch diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrichte Säure verwandelt, und man sieht kein Salpetergas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrichte Säure zersetzt wird. Es wird leicht von Königswasser aufgelöst.

Das Palladiumoxyd erhält man, wenn eine Auflösung von Palladium in Salpetersäure zur Trockne abgedampft und bei einer Wärme, die nahe bis zum Glühen geht, erhitzt wird, bis die Säure verjagt ist. Man erhält es dann in schwarzen glänzenden Stücken, die ein schwarzes Pulver geben. Es wird in diesem Zustande langsam von Säuren aufgelöst und mufs gekocht werden, um von Salzsäure völlig aufgenommen werden zu können. Es ent-

wickelt sich dabei kein Salzsäure-Superoxydul. Wird das Oxyd aus der Auflösung in Salpetersäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein rothgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist. Es soll zum Theil in den kaustischen Alkalien auflöslich sein, und Ammoniak soll es mit blaugrüner Farbe auflösen, das übrigens schon vom Metall eine schwache blaue Farbe erhalten soll. Das Oxyd besteht aus 12,44 Th. Sauerstoff und 87,56 Th. Metall, oder 100 Th. Palladium nehmen 14,207 Th. Sauerstoff auf.

Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweifsen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Salzsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. 100 Th. Palladium nehmen 28,58 Th. Schwefel auf, und das Schwefelpalladium besteht aus 22,23 Th. Schwefel und 77,77 Th. Metall.

Phosphor giebt mit Palladium eine leichtflüssige Verbindung. Mit Kohlenstoff scheint es sich nicht verbinden zu lassen; zum Cyan hat es aber eine ausgezeichnete Verwandtschaft, und es nimmt sogar vom Quecksilber diesen Stoff auf. Wenn in Wasser aufgelöstes Cyanquecksilber mit der Auflösung eines Palladiumsalzes gemischt wird, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen diese Farbe behält. Bei der Destillation giebt es Cyan. Mit gewöhnlichem Blutlaugensalze erhält man einen olivengrünen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Cyaneisen und Cyanpalladium zu sein

scheint. Thomson führt an, dafs das Cyanpalladium, aus dem salpetersauren Salze niedergeschlagen, mit einer Art von gelinder Explosion zerstört wird, wenn man es bis zur Glühhitze erhitzt; ein Umstand, welcher voraussetzt, dafs es Salpetersäure enthält. Mit Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platina und Gold, läfst es sich zusammenschmelzen. Mit Quecksilber giebt es kein flüssiges Amalgama; aber wenn Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 46,74 Th. Quecksilber und 53,26 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weifsglühhitze verjagt werden kann.

Die Salze des Palladiumoxyds sind noch unbekannt. Man weifs, dafs sie gemeiniglich eine braunrothe Farbe besitzen, die mit der einer stark gesättigten Auflösung von Platina Aehnlichkeit hat. Alkalien und Erden schlagen daraus ein orangegelbes Pulver nieder, welches ein basisches Salz zu sein scheint, und überschüssig zugesetztes Ammoniak nimmt eine grünblaue Farbe an. Mit Ausnahme von Silber, schlagen alle die hernach zu beschreibenden Metalle Palladium als Metall aus seinen Salzen nieder. Salzsaures Zinnoxydul, in kleiner Quantität zugesetzt, färbt eine Auflösung von Palladium smaragdgrün; In gröfserer Menge beigemischt, wird ein tief orangegelbes Pulver niedergeschlagen. Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt Palladium als Metall nieder. Eine Infusion von Galläpfeln schlägt diese Salze nicht nieder, wenn nicht Ammoniak zugesetzt wird, welches einen grünlichen Niederschlag verursacht. Salzsaures Palladiumoxyd giebt nach dem Abdampfen ein dunkelrothes Salz; erhitzt giebt es flüssige Salzsäure und wird basisch, es wird dann reducirt, ohne in ein Oxydulsalz verwandelt werden zu können, wie es mit den Salzen von Gold, Kupfer und Platina geschieht.

Neutrale Salze von Phosphorsäure, Flufsspathsäure, Arseniksäure, Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure, geben mit Auflösungen von Palladium hellgelbe Niederschläge.

Das Palladiumoxyd hat großse Neigung, mit verschiedenen Basen Doppelsalze zu bilden. Salzsaures Kali schlägt eine Auflösung von Palladium nicht nieder, und man erhält ein Doppelsalz von Salzsäure, Kali und Palladiumoxyd, wenn Palladium in einer Mischung von 5 Th. Salzsäure, 5 Th. Wasser und 1 Th. Salpeter aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und giebt, beim Abdampfen, braune Krystalle, die vierseitige Prismen bilden. Läſst man das Licht in einer Richtung, die perpendiculair auf der Axe dieser Krystalle ist, durchfallen, so sehen sie grau aus; läſst man es dagegen in der Richtung, die mit der Axe parallel ist, durchfallen, so sehen sie roth aus. Diese Farbe ist jedoch so intensiv, daſs man sie nur an dünnen Splittern sehen kann. Das Salz wird nicht in Alkohol aufgelöst. Salzsäure, Natron und Palladiumoxyd, geben ein rothes in Wasser und Alkohol auflösliches Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Salzsäure, Ammoniak und Palladiumoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches an Farbe und Form dem Kalisalze ähnelt.

5. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt als Metall theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimon, Arsenik oder Quecksilber, aber am gewöhnlichsten mit Schwefel verbunden, oder mit anderen Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon, gemischt; bisweilen auch als salzsaures Silberoxyd vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen, nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei, Bleiglanz, welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf dem Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleierz zu erhalten, wird die Bergart zerpocht, und das leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwereren Bleierz abgespühlt. Dieses wird

wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so daſs der Schwefel wegbrennt, die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, Treibheerd genannt, welcher die Form einer groſsen, flachen Schüssel hat, geschmolzen. Er wird von ausgelaugter Holzasche gemacht. Nachdem das Metall in glühenden Fluſs gekommen ist, läſst man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich zuerst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyd, die zwei bis dreimal abgezogen wird; nacher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abflieſsen läſst; diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt. Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigeren Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Bei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muſs jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, umgeschmolzen werden. Dieser Ofen ist in einen eisernen Ring von wohl ausgelaugter Laubholzasche geschlagen, und ähnelt einer groſsen Schüssel mit einem dicken Boden und einer sehr geringen Vertiefung. Die Masse wird hier in einer strengeren Hitze gehalten, weil das weniger bleihaltige Silber schwerflüssiger ist, und alle sich bildende Bleiglätte jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende erhält sie an der Oberfläche die Farbe des Regenbogens und wird darauf mit einmal klar und spiegelglänzend. Man nennt dieses das Blicken des Silbers, und es zeigt an, daſs jetzt alles Blei verbrannt, und das Silbor allein übrig ist.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, bedient man sich eines anderen Prozesses zu seiner Darstellung, nämlich der Amalgamation. Diese ist theils in Amerika, theils in Freyberg in Sachsen im Gebrauch, um das Silber aus Erzen zu ziehen, die Arsenik, Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer, aber wenig oder gar kein Blei enthalten. Man untersucht den Silbergehalt des Erzes, und mischt dann die Erze von verschiedenem Gehalte so zusammen, daſs das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf dem Centner erhält. (In anderen Proportionen läſst sich das Silber nicht völlig ausscheiden.) Enthält das Erz keinen Schwefelkies, so muſs man ihn zusetzen; das Ganze wird zu einem feinen Pulver zerpocht und darauf mit 8 bis 9 pC. Kochsalz gemischt. Dieses Gemenge wird unter Umrührung in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Salzsäure sich theils mit dem Silber zu salzsaurem Silber verbindet, und theils in Verbindung mit dem Eisen und dem Schwefel entweicht. Nach beendigter Röstung wird die zusammengebackene Masse auf einer Mühle zum feinen Mehl gemahlen, dieſs wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man läſst eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das salzsaure Silber vom Eisen reducirt, und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. So lange die Zersetzung fortwährt, merkt man, daſs im Sommer der Inhalt der Tonnen um einige Grade wärmer ist, als die umgebende Luft. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch dünnes Fell gepreſst, worin eine feste Verbindung von Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten, per descensum, destillirt, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird, und das Silber als ein poröser Kuchen zurückbleibt. Diese Operation, die verwickelt zu sein scheint, ist jedoch

sehr einfach, und ist in Sachsen zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, daſs nicht ein halbes pC. Quecksilber dabei verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Man nennt das im Groſsen auf diese Art gewonnene Silber bergfein, und es ist ziemlich rein, obgleich es doch nicht chemisch rein genannt werden kann. Man kann es in solchem Zustande auf folgende Art erhalten: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei salzsaures Silberoxyd nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um nun das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche direct mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so kommt das Gemenge während der Zersetzung in Gährung, und man verliert dadurch viel Silber, daſs es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdieſs kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen.

Reines Silber hat von allen Metallen die weiſseste Farbe, und nimmt die schönste Politur an. Es ist nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuſs Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser, trägt, nach von Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe es bricht. Das Silber schmilzt bei einer noch niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 540°. Bei einer

sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, daſs poliertes Silber gar nicht im Brennpunkt bei einer Temperatur schmilzt, die das Platina in Fluſs bringt, weil die glatte Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche des Silbers, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spritzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt, aber neulich hat Lucas gezeigt, daſs es davon herrührt, daſs das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Daſs es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, daſs 1) wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer gläsernen Glocke, die auch mit Wasser gefüllt ist, in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist, und 2) wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 pC. Kupfer ist schon hinreichend, das Silber von der Aufnahme des Sauerstoffs und folglich vom Spritzen abzuhalten.

Wenn man das Silber langsam kalt werden läſst, so erhält man dann und wann gröſsere Krystalle davon, welche entweder 4seitige Pyramiden, oder regelmäſsige Octaëder sind. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfel mit abgestumpften Kanten. Das eigenthümliche Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, und wird, für sich, bei keiner Temperatur weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen zur Oxydation gebracht werden, z. B. wenn man mit

einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, wobei es, nach Vauquelins Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarbig und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dafs er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äufsern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Salzsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit salzsaurem Silberoxyd bedeckt. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platinatiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden. Vom Silber kennen wir bisjetzt nur zwei Oxydationsstufen, Oxyd und Superoxyd *).

*) Faraday giebt an, dafs das Silber eine noch niedrigere Oxydationsstufe haben soll, als die, welche in den Silbersalzen die Basis bildet. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist, das Oxyd bleibt alsdann als ein schwarzes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickstoffgas entwickeln. Dieses Oxyd soll $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff als das gewöhnliche enthalten. Da Faraday angiebt, dafs salzsaure Salze aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches salzsaures Silber niederschlagen, und da man im

a) Das Oxyd erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thenard's und Gay Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Es ist unbekannt, ob das Silberoxyd von kaustischen, feuerfesten Alkalien aufgelöst wird. Mit kaustischem Ammoniak verbindet es sich zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft, sehr gefährlichen Körper, Knallsilber genannt. Es wurde im Jahr 1788 von Berthollet entdeckt. Man erhält dieses Präparat, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Kalkwasser niedergeschlagen, und das Oxyd auf ein Filtrum gebracht wird; man wäscht es sodann aus, und legt es auf Löschpapier, damit dieses so viel als möglich das Wasser einziehe. Das noch nasse Oxyd wird darauf mit kaustischem Ammoniak übergossen, womit man es einige Stunden in Berührung läſst. Man gieſst darauf die Flüssigkeit ab und legt das schwarze Pulver sehr vorsichtig in sehr kleinen Quantitäten auf Löschpapier. Dieses schwarze Pulver ist das Knallsilber. Drückt man es mit einem harten Körper, während es noch naſs ist, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und wenn es trocken ist, braucht man zuweilen es nur mit einem Federkiel

Allgemeinen gefunden hat, daſs die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann. Thenard glaubte bei seinen Versuchen über das Superoxyd des Wasserstoffs gefunden zu haben, daſs sowohl Silberoxyd, als salpetersaures Silberoxyd, durch Behandlung mit einem sehr verdünnten Wasserstoff-Superoxyd, in ein niedrigeres Silberoxyd, als in das gewöhnliche, verwandelt wird; aber er hat diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

zu berühren. Ich mufs jüngere Leser darauf aufmerksam machen, deren Neugierde von den ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereitzt werden könnte, dafs es auch in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker gefährlich gewesen ist und Unglück verursacht hat. Man würde das Leben wagen, wenn man versuchte es in eine Glasflasche hineinzubringen. Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung davon im kaustischen Ammoniak. Es wird bei dem Abdampfen etwas davon zersetzt. Silber wird reducirt, und es entwickelt sich Stickstoffgas, und während dafs das Ammoniak verfliegt, schiefsen kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle an, die, wenn sie in der Flüssigkeit selbst mit einem harten Körper berührt werden, explodiren, das Gefäfs in Stücken schlagen, und die Flüssigkeit umherwerfen. Die Ursache dieser Explosion ist leicht einzusehen. Das Ammoniak reducirt das Oxyd und bringt in einem Augenblick Wasser und Stickstoffgas hervor; aber es ist dabei sonderbar genug, dafs so kleine Ursachen die Verwandtschaften zu heben im Stande sind, die dem Knallsilber seine Existenz gaben. Man kann sich jedoch vorstellen, dafs diese Verwandtschaften so nahe gleich sind, dafs der geringste Umstand der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff des Silberoxyds das Uebergewicht giebt. So lange das Knallsilber noch in aufgelöster Form da ist, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne zu explodiren; aber hat es einmal feste Form angenommen, so ist ein ganz gelinder Stofs hinreichend, um es zu zerstören. — Nach Bucholz's Versuchen wird das Silberoxyd in sehr kleiner Quantität in Barytwasser aufgelöst. Im Schmelzen wird das Silberoxyd in Glasflüssen aufgelöst, welche davon eine gelbe Farbe annehmen. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art eine gelbe Emaille: 3 Theile Bleiglas und 1 Theil zum groben Pulver zerriebenes Flintglas, werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{5}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, worauf das Gemenge unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt wird.

Die trockene Masse wird geschmolzen ausgegossen. Zum feinen Pulver gerieben, wird es darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt. Das Silberoxyd besteht aus 93,11 Th. Silber und 6,89 Th. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,3986 Th. Sauerstoff auf.

b) Das Superoxyd wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladet wird. Es schiefst, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden Krystallnadeln an, die sich kreutzweise abschneiden. Nach von Grotthufs soll es Tetraëder bilden. Mit Salzsäure behandelt, giebt es salzsaures Silberoxyd und oxydirt salzsaures Gas; und von Grotthufs giebt an, dafs es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so vieler Heftigkeit entwickelt, dafs die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zum Schaum wird. Mit Phosphor gemischt, verpufft es durch einen Hammerschlag. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber.

Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zur bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, dafs sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, zuweilen in Krystallen, zuweilen in Dendriten oder Stücken. Sie ist so weich, dafs der König August in Pohlen aus einigen Stücken Schwefelsilber Medaillen schlagen liefs, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grofse Verwandtschaft, so dafs es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durchs Aufbrausen. Die am meisten ökonomische Methode, das Silber zu reduciren, ist die

Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, daſs die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkelen, gelblichen Farbe, die endlich immer schwärzer wird, an. Dieser Anlauf ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welches durch die Ausdünstungen von Menschen und Thieren erzeugt wird; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen gebrannt werden, so wie in England, oder wenn man eingelaugte Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Ruſs und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischen Chameleon (Salpeter, welches im Verbrennen mit Manganoxyd zersetzt worden ist). Schwefelsilber wird noch erhalten, wenn Silbersalze durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden, oder wenn Silber im Schmelzen von Schwefelalkali aufgelöst und das Schwefelalkali darauf mit Wasser ausgezogen wird. 100 Th. Silber nehmen 14,883 Th. Schwefel auf, oder 100 Th. Schwefelsilber bestehen aus 87,05 Th. Silber und 12,95 Th. Schwefel. Schwefelsilber verbindet sich leicht mit Schwefelantimon. Diese Verbindung, Rothgültigerz genannt, kommt in der Natur krystallisirt vor. Sie hat eine schöne, rothe Farbe und ist nicht selten durchsichtig. Das Silber und das Antimon sind darin mit einer gleichen Quantität Schwefel verbunden. Man glaubte lange, daſs die Verbindung Antimonoxyd enthielt, aber von Bonsdorff hat gezeigt, daſs es keine Spur von Sauerstoff enthält.

Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiſs, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und läſst sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als

es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr leicht mit einer Quantität Kohlenstoff, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden wird. Man hat angegeben, daſs es in der elektrischen Säule auch mit Wasserstoff verbunden werden kann, aber dieses erfordert Bestätigung.

Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt. Stromeyer hat gezeigt, daſs es, ebenso wie Eisen, mit Silicium zusammengeschmolzen werden kann. Mit Arsenik verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon sogar im strengsten Feuer. Die Verbindung ist unschmelzbar. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, obgleich sie sehr selten ist; von den Mineralogen wird sie Arseniksilber genannt. Mit Wolfram verbindet es sich beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujars Versuchen. Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden und können durch Coupellirung von einander getrennt werden. Silber und Antimon geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während daſs Antimon zum weiſsen Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als ein Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird da Antimonsilber genannt. — Silber und Zink geben eine spröde Metallmasse. Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit salzsaurem Quecksilberoxyd zu destilliren. Das Silber verbindet sich nicht mit Kobalt. Schmilzt man beide zusammen, so findet man sie nach dem Erkalten von einander getrennt. Das Silber enthält jedoch ein wenig Kobalt, das es spröde macht, und das Kobalt enthält ein wenig Silber, wovon es eine hellere Farbe hat. Silber und Eisen schmelzen

leicht zusammen, und sie können nicht durch Abtreibung mit Blei abgeschieden werden, sondern sie müssen entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter getrennt werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemenge mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde. Das Silber wird leicht mit Wismuth zur spröden Metallmasse verbunden, die durch Abtreiben wieder zersetzt wird, ebenso wie die Verbindung des Silbers mit Blei. Silber und Blei schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemenge ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, so wie ich es schon erwähnt habe und weiter unten anführen werde. Nickel und Silber schmelzen leicht zusammen; die Verbindung ist geschmeidig. Silber verbindet sich auf mehrerlei Weise mit dem Quecksilber. Man erhält es am leichtesten durch Schmelzung von Silberblättern in Quecksilber; dieses Amalgama krystallisirt leicht beim Erkalten. Man bedient sich desselben zur Versilberung, auf gleiche Weise, wie ich es bei der Vergoldung mit Goldamalgama erwähnt habe.

Silber und Kupfer verbinden sich sehr leicht und machen unser gewöhnliches Arbeitssilber aus. Man versetzt das Silber darin deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Durch einen gröfseren Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich und das Arbeitssilber hat gemeiniglich eine weniger weifse Farbe, als das reine. Um die Quantität von Silber in den vorkommenden verschiedenen Legirungen von Silber mit einiger Leichtigkeit bestimmen zu können, bezeichnet man, wie viel reines Silber sich in einer Münz-Mark Werksilber befindet. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth, und jedes dieser Lothe wird in 18 Grän getheilt, die 274 Afs in Victualiengewicht gleich kommen; 1 Loth Münzgewicht ist also etwas weniger als 1 Loth Victualiengewicht, welches $276\frac{1}{2}$ Afs enthält. Wenn auf 16 Loth Arbeitssilber 14 Loth Silber und 2 Loth

Kupfer sich befinden, nennt man dieses Silber 14löthig; enthält es nur 12 vom ersteren, so heifst es 12 löthig u. s. w. Der schwedische Species-Reichsthaler hält 14 Loth und 1 Grän feines Silber aufs Pfund, und er wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht, oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Da man bei der Ausmünzung im Grofsen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder wie man sagt, Schrot und Korn, etwas gröfser oder geringer, als die Vorschrift sein kann, welches doch niemals so bedeutend werden darf, dafs nicht die Münze in einem gröfseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen bearbeitete Silber mufs, nach den Verordnungen, 13 Loth $4\frac{1}{2}$ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von $2\frac{1}{4}$ Grän. Um die Goldschmiede zu hindern, den Käufer durch einen zu grofsen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controllwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinem Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig gefunden, mit dem Stempel des Controll-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controllirtes Silber. Findet es sich, dafs das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubnifs, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, dafs der Goldschmid dabei am meisten leidet; denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen grofsen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, dafs die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controlliren zerschlagen und die Stücke werden dem Goldschmid wieder zugestellt. Die Controllirung geschieht auf die Art, dafs ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolierten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber

zurückläfst; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit fordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Coupelliren, Abtreiben auf der Kapelle, und sie gründet sich darauf, dafs das Oxyd des Blei's mit dem des Kupfers eine schmelzbare Masse bidlet, die vom Metall selbst abfliefst und in die Poren der Kapelle, auf welcher man die Metallmischung verbrennt, eindringt.

Die Kapelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einer Mischung von beiden. Sie wird auf die Art gemacht, dafs eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Kapelle betragen soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt wird, welche nachher mit einem Stück Stahl, dessen Bodenfläche poliert ist, und beinahe dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stahl wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestofsen, und man mufs alle Asche auf einmal einlegen, denn sonst theilt sich die Kapelle in Schichten, wenn man sie erhitzt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Kapellenmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Glas ein, wornach man also die Gröfse der Kapelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, mufs eine weit gröfsere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber fordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit

$\frac{1}{5}$ Silber 20 Th. Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, dafs das Blei, dessen man sich hiezu bedient, ganz silberfrei sein mufs; oder wenn es Silber enthält, so mufs dieser Gehalt aufs Genaueste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probiernadeln und des Probiersteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1 löthiges Silber; dieser ist, so wie ich es vorher beim Golde angeführt habe, eine feine, schwarze Trappart, die man eben geschliffen hat, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so dafs man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probiernadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schliefst dann von dem Striche der Probiernadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Das Silber wird darauf mit einem polierten Hammer auf einem polierten Ambofs zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech wird in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein wenig dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird.

Die Operation wird in einem eigenen Ofen gemacht, dessen Muffel einem Backofen der Form nach ähnlich ist. Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Kapellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf dem halben Boden weifsglüht, ist sie fürs Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Kapelle ein, welche allmählig tiefer und tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in den Muffelmund eine vorher geglühete Kohle.

Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder, wie man sagt, treibt, legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf der inneren Kante der Kapelle, und mit der Vorsicht, daſs die glatte Oberfläche der Kapelle nicht davon berieben oder beschädigt wird. Man vermindert dann die Hitze dadurch, daſs die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich abtreibe, wobei ein kleiner Rauch vom Blei in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei bei einem gleichmäſsigen Treiben, welches dieses jetzt beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indeſs auf einer anderen Seite, daſs die Temperatur nicht so niedrig wird, daſs das Bleiglas nicht mehr flieſst. Je mehr Blei verbrannt ist, je schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in den Mund der Muffel hinein, bis das Silber geblickt hat, das heiſst, bis daſs, wenn alles Blei verbrannt ist, das Silber mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man läſst es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Kapelle eingesogen werden kann, und kühlt darauf das Silber langsam ab, welches dadurch geschieht, daſs die Kapelle allmählig hervorgerückt wird; und sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heiſs wie es ist, vom Glase des Bodens der Kapelle ab. Je gröſser das Korn ist, je mehr Vorsicht muſs man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt es. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen brennbaren Metallen. Goldschmiede verrichten im Groſsen diesen Prozeſs, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers bei den Silberwerken macht.

Man hat auſserdem mehrere Methoden, das Silber vom

Kupfer zu reinigen: *a)* Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Grofsen bedient, und die darin besteht, dafs man silberhaltiges Kupfer mit $2\frac{1}{2}$ Th. Blei schmilzt, worauf diese geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgegossen wird. Diese werden darauf in einen eigenen Ofen gelegt, wo die Hitze hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer zu schmelzen. Das Blei und das Silber fliefsen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt. *b)* Durch Auflösung in Salpetersäure, oder am besten in kochender, concentrirter Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{5}$ Wasser verdünnt worden ist; das Silber wird aus der Auflösung mit Kupfer gefällt. Das Silber wird dann in dunklen Metallschuppen gefällt, die gut ausgewaschen, mit einem Gemenge von Salpeter und Borax zusammengerieben, und zuletzt in einem Tiegel zusammen geschmolzen werden. Der Salpeter verbrennt das Kupfer, welches bei der Fällung dem Silber gefolgt ist, und der Regulus wird rein. Diese Methode hat vor den übrigen den Vorzug, dafs die Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zur Krystallisation eingekocht, eine Quantität Kupfervitriol giebt, welche die Arbeit bezahlt. *c)* Durch Auflösung und Niederschlagen mit Kochsalz, auf die oben angeführte Weise; und *d)* durch Auflösung und Niederschlagung des Kupferoxyds mit kohlensaurem Alkali; wobei man jedoch so genau den Punkt des Niederschlagens nicht treffen kann, dafs nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder. Silbernen Geschirren giebt man eine weifsere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weifskochen nennt, und welche so geschieht, dafs man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird,

und das Silber an der äuſsersten Oberfläche rein zurückbleibt.

Silbersalze.

Diese zeichnen sich dadurch aus, daſs sie nicht gefärbt sind, und einen äuſserst unangenehmen, metallischen Geschmack haben. Sie geben, mit Salzsäure gemischt, einen weiſsen Niederschlag, welcher sich im Tageslicht schwärzt, und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Silber reducirt wird; sie werden von allen hierauf folgenden Metallen zersetzt, indem das Silber metallisch ausgeschieden wird. Sie werden alle mehr oder weniger leicht vom kaustischen Ammoniak aufgelöst. Salze von Zinnoxydul und von Eisenoxydul, schlagen auch das Silber in metallischer Form nieder, und bei den Eisenoxydulsalzen trifft der merkwürdige Umstand ein, daſs, wenn die Oxydsalze im Kochen von Silber zu Oxydulsalzen reducirt werden, die Oxydulsalze dagegen das Silberoxyd bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzen, und sich auf Kosten desselben in Oxydsalze verwandeln. So z. B. wird Silber durch Kochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, welches davon eine grüne Farbe annimmt; aber beim Erkalten schlägt sich das Silber wieder in metallischer Form nieder, und die Auflösung nimmt in demselben Verhältniſs ihre rothe Farbe wieder an. Die meisten Silbersalze werden vom Sonnenlicht schwarz gefärbt, behalten jedoch im Dunkeln ihre weiſse Farbe.

Schwefelsaures Silberoxyd erhält man, wenn Silber in gleichen Theilen kochender Schwefelsäure aufgelöst wird. Es entwickelt sich schweflichtsaures Gas, und man erhält endlich eine weiſse Salzmasse, die bei einer gelind erhöheten Temperatur schmilzt, und bei einer noch höheren zersetzt wird und reducirtes Silber zurückläſst. Schwefelsaures Silberoxyd löst sich in 88 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt gröſstentheils daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln. Man kann es auch erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron nieder-

geschlagen wird; aber da es in kaltem Wasser ziemlich auflöslich ist, so bleibt vieles in der Flüssigkeit zurück, und wird vom Waschwasser aufgelöst. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz durch eine Auflösung in Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Salpeter zu bereiten. Dieses Auflösungmittel soll in dem Fall sehr ökonomisch sein, wenn man das Silber durch Niederschlagen mit Kupfer oder Kochsalz reinigen will. Schweflichtsaures Silberoxyd erhält man, wenn das Oxyd mit schweflichter Säure übergossen, oder als ein Silbersalz mit einem schweflichtsauren Neutralsalze, oder auch mit schweflichter Säure niedergeschlagen wird. Das Salz setzt sich in kleinen glänzenden, weifsen Krystallnadeln ab, die sich nicht in der Luft, und, nach Fourcroy, auch nicht im Sonnenlicht verändern. Die unterschweflichte Säure hat, nach Herschels Versuchen, eine ausgezeichnet grofse Verwandtschaft zum Silberoxyd, obgleich die Verbindung nicht von langer Dauer ist, und sehr bald zersetzt wird. Wenn man einer verdünnten Auflösung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd, in kleinen Portionen, eine verdünnte Auflösung eines neutralen unterschweflichtsauren Salzes zumischt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der nach einigen Augenblicken wieder aufgelöst wird. Setzt man allmählig so viel zu, dafs der Niederschlag beständig wird, aber nicht so, dafs sich das Silbersalz völlig zersetzt, so bekommt man eine schmutziggraue, flockige Masse, die sich unverändert erhält; und die Flüssigkeit, die unterschweflichtsaures Silberoxyd enthält, hat einen zuckersüfsen Geschmack, und wird von Salzsäure oder ihren Salzen nicht niedergeschlagen. Setzt man aber einen Ueberschufs vom Fällungsmittel zu, so wird der Niederschlag zu Schwefelsilber reducirt, und das Fällungsmittel in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Sogar das neutrale unterschweflichtsaure Silberoxyd wird allmählig zerstört und ein Theil davon in schwefelsaures, ein anderer Theil in Schwefelsilber verwandelt. Schlägt man unterschweflichtsauren Baryt mit Schwefelsäure nieder, und setzt im Augenblick des

Niederschlagens salzsaures Silber zu, so wird dieses aufgelöst. Die Flüssigkeit bekommt einen zuckersüſsen Geschmack, und wenn man sie filtrirt und Alkohol zusetzt, so wird das unterschweflichtsaure Silberoxyd niedergeschlagen. Diese Säure hat also eine stärkere Verwandtschaft zum Silber, als irgend eine andere. Sie bildet eine Menge sehr merkwürdiger Doppelsalze mit dem Silberoxyd und mit mehreren Basen, wovon das Weitere unten erwähnt werden soll. Salpetersaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man Silber in Salpetersäure auflöst. Die Auflösung schieſst bei der Abkühlung in undurchsichtigen, tafelförmigen oder schuppigen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Es bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch beim Erkalten gröſstentheils niedergeschlagen wird. Dieses Salz verändert nicht, so wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur, oder des damit bestrichenen Papiers. Das Salz nimmt vom Sonnenlicht eine schwarze Farbe an, schmilzt bei einer erhöheten Temperatur zu einer farbenlosen Salzmasse, die, bei einer noch höheren, eine schwarze Farbe annimmt. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboſs von Eisen, und höchstens ein halbes Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knall; diesen Versuch kann man mit einer gröſseren Quantität nicht anstellen, weil es sonst leicht schädliche Folgen haben kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läſst endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Madame Fulham fand, daſs, wenn ein Stück Seide in eine Auflösung des neutralen Salzes eingetaucht, und darauf in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gehängt wird, sich das Zeug erst braun färbt und darauf metallisch wird, je nachdem die Reduction des Silbers fortfährt; die Oberfläche hat aber ein unebenes, metallisches Ansehen, und spielt hie

und da mit den Farben des Regenbogens. Auch wenn die Auflösung dieses Salzes mit Kohle gekocht, oder mit einem eingelegten Stück Kohle dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, reducirt sich, nach Rumford's Versuchen, das Silber auf der Kohle. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser giebt allen thierischen Stoffen, die damit bestrichen werden, eine schwarze, oder, wenn die Auflösung sehr verdünnt war, eine braune Farbe, und diese Farbe kann nicht weggewaschen werden. Sogar dem Marmor, dem Agat und dem Jaspis, giebt es schwarze Farbe, wenn sie, damit bestrichen, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Man schwärzt Haare und Bart mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Aether, womit die Haare mit der Vorsicht bestrichen werden, daſs die Haut nicht davon getroffen wird, welche auch dadurch schwarz werden würde. Löst man das neutrale Salz in ein wenig mit Gummi versetztem Wasser auf, so kann man sich dieser Auflösung bedienen, um auf Leinewand und Baumwolle zu zeichnen. Man bestreicht vorher die Stelle mit einer Auflösung von Pottasche, und trocknet es, damit das Zeug steif wird und eine glatte Oberfläche annimmt; dann schreibt man mit der Silberauflösung darauf und läſst das Geschriebene eine Weile im Fenster, am besten im Sonnenschein liegen. Nach einem Tage wird die Stelle mit Wasser gewaschen, und das Geschriebene hat jetzt eine schwarze Farbe, die nicht mehr ausgelöscht werden kann. Die Pottasche dient theils um das Zeug steif zu machen, theils um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zeug zu verhindern. Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser widersteht der Fäulniſs besser, als irgend ein anderer Stoff; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniſs, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein Paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Salpetersaures Silberoxyd dient als Arzeneimittel, sowohl zum inneren als

zum äufserlichen Gebrauch. Im ersteren Falle wendet man es im krystallisirten Zustande an, und es wird dann in den Officinen *Argentum nitratum* genannt; im letzteren Falle schmilzt man es, bis es eine schwarze Farbe annimmt, giefst die geschmolzene Masse in Formen zu Stangen, die man *causticum lunare* oder *lapis infernalis* nennt, und bedient sich derselben als ein Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse damit wegzunehmen. Es geschieht oft, dafs man in den Apotheken dieses von kupferhaltigem Silber bereitet erhält; in diesem Fall giebt es eine grüne oder blaugrüne Auflösung, und plagt den Kranken sehr, ätzt aber weniger. Die Ursache dieser Ungleichheit ist, dafs das Silbersalz vom nassen Flecken, den es bei der Berührung unmittelbar trifft, zersetzt wird, und auf diese Stelle seine Wirkung ausübt, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz wird dagegen von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, und reitzt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen. Salpetersaures Silberoxyd enthält kein Krystallwasser. — Salpetrichtsaures Silberoxyd mit überschüssiger Basis erhält man, wenn Silberpulver mit einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stunde, oder so lange sich etwas Silber auflöst, gekocht wird, so wie wir es in der Folge bei dem Blei sehen werden. Dieses Silbersalz giebt eine hellgelbe Auflösung, die schwer krystallisirt; abgedampft, bis ihr eigenthümliches Gewicht 2,4 ist, hat sie noch keine Neigung zur Krystallisation; aber noch mehr abgedampft, gesteht sie zu einer Salzmasse. Wird diese mit Wasser übergossen, so zersetzt sich das Salz in ein neutrales, welches aufgelöst wird, und in ein überbasisches, welches als ein gelbes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man kann das neutrale Salz auch erhalten, wenn das basische mit Salzsäure neutralisirt und das niedergeschlagene salzsaure Salz abgeschieden wird. Das salpetrichtsaure Salz wird in der Luft zu salpetersaurem oxydirt. Proust entdeckte dieses Salz und sah es als ein salpetersaures Silberoxydul an. Verschiedene der von ihm damit angestellten Versuche ver-

dienen angeführt zu werden. Die Auflösung des basischen Salzes schlug Lackmustinctur als blaue Lackfarbe nieder, und die Auflösung wurde neutral. Coccionelltinctur gab damit eine violette, das salpetersaure Salz dagegen eine Scharlachfarbe, und die Indigauflösung in Schwefelsäure wurde ganz farbenlos, wobei sich Silber reducirte. Kaustisches Ammoniak schlug daraus metallisches Silber nieder, und die Auflösung enthielt nachher keine salpetrichte Säure, sondern Salpetersäure, Ammoniak und Silberoxyd, letzteres im Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst. Tröpfelt man einige Tropfen des basischen, salpetrichtsauren Salzes in kochendes Wasser, so wird das Gemenge zuerst gelb, dann roth und endlich schwarz, und die salpetrichte Säure wird auf Kosten des Oxyds zur Säure oxydirt.

Salzsaures Silberoxyd ist ein unauflösliches, weifses Pulver, welches aus allen Silbersalzen, die unterschweflichtsauren Salze ausgenommen, gefällt wird, wenn sie mit Salzsäure oder mit salzsauren Salzen behandelt werden. Es hat Anfangs ein grofses Volumen, und ist käseähnlich, aber es sammelt sich in der Wärme zu einer schweren, schneeweifsen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, und man kann den geringsten Gehalt von Salzsäure oder eines salzsauren Salzes in Wasser entdecken, wenn man einen Tropfen einer Auflösung von Silber in Salpetersäure eintröpfelt. Die Flüssigkeit opalisirt nach einigen Augenblicken, und wenn man sie in's Sonnenlicht stellt, so nimmt sie eine weinrothe Farbe an und setzt nach einiger Zeit ein dunkelbraunes Pulver ab. Die Empfindlichkeit von diesem Reagens für Salzsäure ist, nach Pfaff, so grofs, dafs Salzsäure mit $113\frac{2}{3}$ Millionen mal so viel Wasser sich deutlich zu erkennen giebt, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt wird, welches jedoch bei der Mischung von Salzsäure mit $227\frac{1}{3}$ Millionen so viel Wasser kaum merkbar wird. Salzsäure löst das salzsaure Silberoxyd auf, besonders wenn sie concentrirt ist, und je nachdem es abgedampft wird, schiefst das Salz daraus wieder in octaëdrischen Krystallen an. Die Auflö-

sung wird durch Verdünnung mit Wasser niedergeschlagen. Von kaustischem Ammoniak wird es leicht aufgelöst, und das Salz schiefst wieder daraus an, wenn das Ammoniak verdampft. Bei einer wenig erhöheten Temperatur wird es zuerst röthlich und schmilzt nachher zur klaren gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten weifs ist und an Consistenz dem Horne ähnelt; von den älteren Chemikern erhielt es deswegen den Namen Hornsilber, *Luna cornea*. Geglüht wird es nicht zersetzt, nicht einmal durch Zusatz von Kohle, wenn diese vorher wohl ausgeglüht worden ist; leitet man aber Wasserdämpfe über das schmelzende Salz, oder über das Gemenge mit Kohlenpulver, so erhält man Salzsäure und Sauerstoffgas, und das Silber wird reducirt. Salzsaures Silberoxyd hat in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft der übrigen Silbersalze, im Sonnenlicht geschwärzt zu werden. Scheele hat durch interessante Versuche gezeigt, dafs dieses von einer vom Lichte verursachten Reduction des Silberoxyds herrührt; denn als er eine Flasche mit einem Gemenge von Wasser und salzsaurem Silberoxyd eine Zeit, bis zum Schwarzwerden, im Sonnenscheine stehen liefs und das Wasser darauf abgofs, so schlug dieses Wasser aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd salzsaures Silberoxyd nieder, und als die schwarze Masse mit kaustischem Ammoniak übergossen wurde, liefs dieses metallisches Silber unaufgelöst zurück. Ich habe aufserdem bei der Lehre vom Lichte diese interessante Erscheinung schon erwähnt. Ich mufs hier nur hinzufügen, dafs, wie lange man auch das salzsaure Silber dem Einflufs des Lichts aussetzen mag, die Zersetzung doch nicht über eine gewisse Grenze geht, die in einer sehr kurzen Zeit erreicht wird, welches Ritter dadurch zu erklären suchte, dafs die an der Oberfläche hervorgebrachte Reduction von einer darunter statt findenden Oxydation der geschwärzten Theile begleitet wird. Man bedient sich beim Analysiren der Unauflöslichkeit des salzsauren Silbers, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist es am besten, es aus einer warmen Auflösung niederzuschlagen,

und, wenn andere Umstände es nicht verbieten, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein wenig sauer zu machen, weil der Niederschlag dann leichter abgeschieden wird oder zusammenbackt, wodurch er sich leichter auswaschen läfst. In einer völlig neutralen Flüssigkeit hält sich ein Theil des Niederschlags lange aufgeschlämmt, und die Flüssigkeit sieht milchicht aus, wobei sie gewöhnlich trübe durchs Filtrum geht. Man thut wohl, wenn man sie anfangs mit Wasser wäscht, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt worden ist, weil es sonst bisweilen geschieht, dafs, wenn die Salzauflösung ausgespühlt ist und das reine Wasser zugegossen wird, die Flüssigkeit mit milchichter Trübung durchgeht; eine Eigenschaft, die sehr viele sonst unauflösliche Körper zeigen. — Man wendet bisweilen salzsaures Silberoxyd an, um die Skale an den Thermometern und Barometern zu versilbern. Dieses wird so gemacht, dafs das salzsaure Silber mit 3 Th. calcinirter Pottasche, 1 Th. geschlämmter Kreide und etwas mehr als 1 Th. Kochsalz, genau gemischt wird. Nachdem man die Oberfläche des Messings mit Hutfilz und Trippel wohl reingemacht hat, wird sie mit Salzwasser angefeuchtet und ein wenig von der Mischung mit dem Finger darüber eingerieben, bis die Oberfläche des Metalls mit Silber überzogen ist. Das Pulver wird dann wohl abgewaschen und das versilberte mit einem weichen wollenen Lappen abgetrocknet, wornach es mit einem farbenlosen Firnifs überzogen werden mufs. Oxydirt salzsaures Silberoxyd erhält man, wenn Wasser mit dem Superoxydul der Salzsäure gesättigt wird, welches mit überschüssigem, kohlensaurem Silberoxyd gemengt worden ist. Das Salz ist in Wasser leicht auflöslich. 2 Th. kochendheifses Wasser lösen einen Theil des Salzes auf, welches beim Erkalten zum Theil in kleinen, undurchsichtigen, rhomboidalischen Krystallen anschiefst. In Alkohol ist es auflöslich. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure und sogar von Essigsäure zersetzt. Durch Salzsäure-Superoxydul oder Chlor wird es auf die Art zerlegt, dafs sich bei seiner Verbindung damit Salzsäure bildet, und

oxydirte Salzsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die Krystalle dieses Salzes schmelzen, wenn sie erhitzt werden, geben darauf Sauerstoffgas, und lassen Hornsilber zurück. Mit Schwefel gemischt, verpuffen sie bei einem gelinden Druck mit noch gröſserer Heftigkeit, als oxydirt salzsaures Kali. Jodsaures Silberoxyd hat eine bleiche, hellgelbe Farbe, ähnelt aber übrigens dem salzsauren Salze im Ansehen und in der Unauflöslichkeit. Man kann es jedoch leicht von salzsaurem Silberoxyd dadurch unterscheiden, daſs es in kaustischem Ammoniak sehr schwer auflöslich ist, und daſs es vom Sonnenlicht langsamer geschwärzt wird. Es schmilzt ziemlich leicht, und nimmt dann eine röthliche Farbe an. Von Schwefelsäure wird es nicht leicht zersetzt. Oxydirt jodsaures Silberoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag, welcher in kaustischem Ammoniak auflöslich ist. Versetzt man diese Auflösung mit schweflichter Säure, so schlägt sich jodsaures Silberoxyd nieder, und die schweflichte Säure wird in Schwefelsäure verwandelt. Phosphorsaures Silberoxyd kann nicht neutral erhalten werden, sondern wenn man salpetersaures Silberoxyd mit einem neutralen phosphorsauren Salze niederschlägt, wird die Auflösung sauer, und es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches basisches phosphorsaures Silberoxyd ist. Es löst sich in einem Ueberschuſs von Phosphorsäure auf, und wenn die Auflösung abgedampft wird, erhält man ein weiſses Salz in kleinen Krystallen, welches von Wasser zersetzt wird und ein basisches Salz zurückläſst. Wird abgedampfte Phosphorsäure in einem Silbertiegel geschmolzen, so reducirt sich ein wenig Phosphor durch das Silber, und wenn die Säure nachher aufgelöst wird, findet man sie silberhaltig, wobei glänzende Flittern von Phosphorsilber in der Flüssigkeit umherschwimmen. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Kohlensaures Silberoxyd ist ein weiſses, unauflösliches Pulver. Fluſsspathsaures Silberoxyd ist, nach Gay-Lussac und Thenard, ein auflösliches Salz, welches nicht krystallisirt und nach dem

Eintrocknen aus der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, so wie das salzsaure Salz, und die geschmolzene Masse wird in Wasser wieder aufgelöst. Bei einer noch höheren Temperatur wird die Flufsspathsäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut von Silber, die sich allmählig verdickt. Kieselhaltige Flufsspathsäure, oder kieselhaltiges, flufsspathsaures Alkali, schlagen hingegen aus Silberauflösungen ein weifses, unauflösliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von Flufsspathsäure, Silberoxyd und Kieselerde ist, und welches von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden kann. Boraxsaures Silberoxyd erhält man, wenn eine neutrale Auflösung von Silber in Salpetersäure mit Boraxsäure gemischt wird, wobei dieses Salz sich als ein schweres krystallinisches Pulver niederschlägt, welches in Wasser schwer aufzulösen, aber nicht unauflöslich ist. Selensaures Silberoxyd erhält man, wenn salpetersaures Silberoxyd mit Selensäure gemischt wird, wobei sich die neue Verbindung als ein weifses Pulver abscheidet. Es ist in geringem Grade in kochendem Wasser auflöslich. Kochende Salpetersäure löst es auf, aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man kaltes Wasser zugiefst. Wird die Auflösung mit kochendem Wasser verdünnt, so trübt sie sich nicht, und wenn man sie einem langsamen Erkalten überläfst, so krystallisirt das Salz in weifsen Nadeln. Es wird vom Tageslicht nicht geschwärzt, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie salzsaures Silberoxyd, und giebt nach dem Erkalten eine undurchsichtige, weifse, spröde, im Bruch krystallinische Masse. In strenger Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, es verfliegt Selensäure, und das Salz wird mit einem Häutchen von Silber überzogen. Arseniksaures Silberoxyd verhält sich wie das phosphorsaure Salz, und schlägt sich als ein bräunliches Pulver, welches ein basisches Salz ist, nieder. Wird Arseniksäure bis zum Schmelzen mit Silber erhitzt, so löst sich das Silber mit Entwickelung arsenichter Säure auf, und die Masse schmilzt zum farbenlosen Glase, welches einen

Ueberschufs von Säure enthält. Das Wasser löst die Säure auf, und das gelbe Salz bleibt unaufgelöst zurück. In einer hohen Temperatur erhält man daraus Sauerstoffgas, arsenichte Säure, und es hinterläfst Arseniksilber. Arsenichtsaures Silberoxyd wird als ein gelbes Pulver, welches allmählig eine dunkelgraue Farbe annimmt, von arsenichtsauren Salzen aus Silberauflösungen niedergeschlagen. Marcet schlug salpetersaures Silberoxyd als das empfindlichste Reagens für arsenichte Säure vor, und gab zur Entdeckung dieser Säure folgende Vorschrift: Man mischt salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak, und taucht in diese Auflösung eine gläserne Röhre, die darauf in die arsenikhaltige Flüssigkeit eingeführt wird, wobei sich ein wolkenähnliches, gelbes Präcipitat um die Röhre bildet und zu Boden sinkt. Dieses gelingt zwar, wenn die Flüssigkeit von organischen Stoffen, von Salzsäure und Phosphorsäure frei ist, aber wenn diese darin enthalten sind, mufs man auf die Art verfahren, wie ich es bei der Arsenikprobe angeführt habe. Molybdänsaures und wolframsaures Silberoxyd sind beide weifs, unauflöslich und pulverförmig. Chromsaures Silberoxyd wird in der Kälte mit purpurrother, und in der Wärme mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Enthält die Auflösung einen Ueberschufs an Säure, so ist der Niederschlag carminroth, und wenn sie zugleich warm ist, wird viel vom Salze zurückgehalten, welches nachher in rubinrothen Krystallen anschiefst. Dieses Salz nimmt im Tageslicht eine braune Farbe an. Es wird von Salpetersäure aufgelöst. In strenger Hitze fliefst es, zersetzt sich und hinterläfst metallisches Silber und eine Schlacke von Chromoxyd. Antimonsaures, tellursaures und tantalsaures Silberoxyd, sind unauflösliche, weifse Niederschläge. Essigsaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man das kohlensaure Oxyd in Essig auflöst. Es schiefst in nadelförmigen Krystallen an, die Perlenmutterglanz haben, und leicht und voluminös sind. Es fordert 100 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung, und man kann es daher am besten erhalten, wenn concentrirte

Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Kali zusammengemischt werden, wobei der erhaltene Niederschlag abgeschieden, in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt wird. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht zersetzt, stöſst Essigsäure aus, und giebt, in offenen Gefäſsen, reines metallisches Silber, welches die Form der Krystalle behält. Destillirt man dieses Salz, so giebt es, nach Chenewix, concentrirte Essigsäure, die ziemlich rein und von der ätherartigen Flüssigkeit frei ist, welche bei der Destillation anderer essigsaurer Metallsalze hervorgebracht wird. Kleesaures Silberoxyd ist ein weiſses, unauflösliches Pulver, welches bei einer höheren Temperatur schwach explodirt. Weinsteinsaures Silberoxyd ist ein weiſses, schwerauflösliches Pulver. Citronensaures Silberoxyd ist ein weiſses, schwer auflösliches Pulver, welches bei der Destillation zersetzt wird und brenzlichen Essig giebt. Benzoësaures Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer auflöslich, aber es wird von kochendem Wasser aufgelöst, woraus es in Pulverform wieder niedergeschlagen wird. Bernsteinsaures Silberoxyd läſst sich nur langsam auflösen, krystallisirt in langen, dünnen Blättern. Ameisensaures Silberoxyd schieſst langsam in leicht auflöslichen, rhomboidalischen Krystallen an. Die mit Kunst hervorgebrachte Ameisensäure wird vom Silberoxyd zersetzt. Es entbindet sich Kohlensäure und das Silber wird reducirt. Durch doppelte Zersetzung von ameisensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd, bekommt man jedoch eine Verbindung, die sich einige Zeit erhält. Künstliches ameisensaures Blei reducirt das Silber aus einer Auflösung in Salpetersäure. Schleimsaures und äpfelsaures Silberoxyd sind unauflöslich, und werden aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wenn diese Säuren in eine Auflösung desselben eingetröpfelt werden. Blausaures Silberoxyd, oder vielmehr Silbercyan, erhält man, wenn man Blausäure zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt. Der Wasserstoff der Blausäure reducirt das Silberoxyd, und das Silbercyan wird als ein wei-

ſses Pulver niedergeschlagen. Es ist unauflöslich, sowohl in Wasser, als in Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn diese nicht concentrirt und stark erhitzt sind. Von Salzsäure wird es leicht zersetzt; dieses geschieht auch durch Schwefelwasserstoff und Hydrothionalkali. Von kaustischen Alkalien, im Gegentheil, wird es nicht zersetzt, aber in kaustischem Ammoniak löst es sich leicht auf. Geglüht wird es zerlegt, und wenn es gut getrocknet ist, giebt es Silber und Cyan; aber enthält es Wasser, so giebt es ein Gemenge von Blausäure und Cyanogen, und es bleibt ein mit Kohle gemengtes Silber zurück. Mit blausauren Alkalien und alkalischen Erden giebt es eigene Verbindungen, die ich bei den Doppelsalzen erwähnen werde. Galläpfelinfusion schlägt Silbersalz mit rother Farbe nieder, und diese Farbe wird beim Trocknen kaffeebraun.

Doppelsalze.

Das Silber bildet mehrere Doppelsalze, von welchen wenige bekannt sind. Es ist wahrscheinlich, daſs mehrere Silbersalze mit Ammoniak Doppelsalze hervorbringen. Schweflichte Säure, Silberoxyd und Ammoniak geben ein auflösliches Salz, welches in der Luft allmählig zersetzt wird. Die unterschweflichte Säure giebt, nach Herschels Versuchen, Doppelsalze von Silberoxyd mit mehreren Basen, in welchen dieses Oxyd sich weit besser unzersetzt erhält, als im einfachen Salze; und diese Bildung der Doppelsalze geschieht mit einer solchen Verwandtschaft, daſs das Silberoxyd auch aus den unterschweflichtsauren Alkalien die Hälfte der Base verjagt, wodurch die Auflösung den Geschmack des kaustischen Alkali's annimmt. Die auflöslichen unterschweflichtsauren Salze lösen sehr leicht alle unauflöslichen Silbersalze auf, indem sie sie zersetzen, auſser dem arseniksauren und dem jodsauren, von welchen ersteres langsam, und das letztere bloſs zum Theil aufgelöst wird. Schwefelsaures Silberoxyd wird von diesen in Schwefelsilber verwandelt, und es entsteht freie Schwefelsäure. Die neutralen Doppelsalze haben einen, im höchsten Grade zuckersüſsen, gar

nicht metallischen Geschmack. Man bereitet sie auf die Art, daſs eine neutrale Auflösung von irgend einem unterschweflichtsauren Salze mit frisch gefälltem, wohl gewaschenem, salzsaurem Silberoxyd gemischt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf die Flüssigkeit filtrirt, und mit viel Alkohol gemischt wird, welcher die Verbindung niederschlägt. Diese wird mit ein wenig Alkohol gewaschen, ausgepreſst, und in luftleerem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Diese Salze werden durch die Wärme zersetzt, sie müssen daher kalt bereitet werden. Löst man das Salz in Wasser auf, und versetzt die Auflösung mit mehr Silberoxyd, so bildet sich eine, an unterschweflichtsaurem Silberoxyd reichere Verbindung, die sich als eine weiſse, voluminöse, pulverförmige, krystallinische Masse niederschlägt, in Wasser sehr schwer auflöslich ist, von Ammoniak aber aufgelöst wird, und der Auflösung einen intensiven, süſsen Geschmack giebt. Nach Herschels Versuchen scheinen die auflöslichen Doppelsalze so zusammengesetzt zu sein, daſs der Sauerstoff des Silberoxyds die Hälfte von dem der anderen Base ist, und in den schwer auflöslichen hingegen so, daſs der Sauerstoff in beiden Basen gleich ist. Herschel hat die Doppelsalze mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Strontianerde und Bleioxyd untersucht. Die Kali- und Natronsalze krystallisiren. Das Ammoniaksalz schieſst in Blättern an, die man durch Abdampfung des zum Niederschlagen des Salzes angewandten Alkohols erhält. Dieses Salz wird nach und nach zersetzt. Es ist so süſs, daſs der Eindruck im Schlunde davon schmerzlich ist. 1 Theil davon theilt 32,000 Th. Wasser eine merkbare Süſsigkeit mit. Von Strontianerde scheint nur das an Silbersalz reichere, schwer auflösliche Salz existiren zu können, denn wenn man unterschweflichtsaure Strontianerde mit salzsaurem Silberoxyd behandelt, wird alles niedergeschlagen, die Flüssigkeit erhält keinen süſsen Geschmack und wird vom Schwefelwasserstoff kaum merklich dunkeler gefärbt. Man erhält das Bleisalz, wenn salpetersaures Bleioxyd zu

einer Auflösung des doppelten Kalksalzes gemischt wird, wobei salpetersaure Kalkerde in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das metallische Doppelsalz als ein weifses Pulver niedergeschlagen wird. Salzsaures Silberoxyd und Ammoniak bilden ein Doppelsalz, wenn man das Silbersalz in kochendheifsem, concentrirtem, kaustischem Ammoniak auflöst, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse langsam erkalten läfst, wobei grofse, weifse, undurchsichtige Krystalle anschiefsen, die in der Luft Ammoniakgas ausdunsten und ein poröses Skelett von salzsaurem Silberoxyd hinterlassen. Trockenes, sogar geschmolzenes salzsaures Silberoxyd, absorbirt, nach Faraday's Versuchen, Ammoniak mit Heftigkeit, wobei es anschwillt und seine Form verändert. Das Ammoniakgas entweicht wieder in der Luft. Aus Kleesäure, Ammoniak und Silberoxyd besteht vermuthlich ein, von Brugnatelli entdecktes, mit dem vorher beschriebenen Knallquecksilber analoges, Knallsilber. Es wird, nach Wagenmanns Vorschrift, auf folgende Art bereitet: 1 Drachma Silber wird in 1 Unze reiner Salpetersäure von 1,18 e. Gewicht aufgelöst. Die Auflösung wird bis um + 60° erwärmt, darauf vom Feuer genommen und mit 1 Unze Alkohol von 0,85 e. Gewicht gemischt, dann bis zur vorigen Temperatur erhitzt, und mit einer halben Unze dampfender, rother Salpetersäure von 1,48 e. Gewicht gemengt. Das Gemenge fängt an in Gährung zu kommen, trübt sich nach einer Weile und setzt ein krystallinisches Pulver ab. Sollte die Gährung aufhören, ohne dafs sich dieses Pulver absetzt, so erwärmt man das Gemenge aufs Neue, bis sie sich wieder einstellt. Es scheinen bei dieser Gelegenheit gleiche Prozesse statt zu finden, wie bei der Bereitung des Knallquecksilber, und es bildet sich eine Menge Salpeteraether. Sobald sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, verdünnt man das Gemenge mit destillirtem Wasser, um eine stärkere Einwirkung der Salpetersäure, die sonst den Niederschlag allmählig zersetzen würde, zu verhindern. Eine einfachere Art, es zu bereiten, ist folgende: 100 Gr. feinge-

riebenes, geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd werden in ein geräumiges Weinglas eingelegt und mit einer Unze lauwarmen Alkohol übergossen, womit das Pulver umgerührt wird. Man gieſst darauf eine Unze dampfende Salpetersäure auf einmal zu. Die Masse kommt nun in ein heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiſs geworden ist, gieſst man aus einem Theekessel kaltes Wasser aufs Pulver, wodurch alle Wirkung mit einmal aufhört. Die ganze Operation dauert nur ein Paar Minuten. Bei der Herausnahme des Pulvers muſs man sich in Acht nehmen, sich keines harten Körpers zu bedienen, nicht einmal einer Feder, um die Masse aufs Filtrum zu bringen, sondern es muſs nur mit Wasser ausgespühlt werden, weil man Beispiele gehabt hat, daſs die noch nasse Masse von einer eingesteckten gläsernen Röhre explodirt hat, und der Operator von der Explosion getödtet worden ist. Man wäscht es aus dem Filter wohl mit Wasser, und behält es unter Wasser, bis man sich desselben bedienen will, wo man kleine Portionen, höchstens ein oder zwei Gran auf einmal, auf Löschpapier legt, und bei einer sehr gelinden Wärme mit Behutsamkeit trocknet. Dieses Pulver hat die Eigenschaft, mit Explosion abzubrennen, und zwar in beinahe gleichem Grade als das vorerwähnte Knallsilber, und es übertrifft bedeutend sowohl Knallquecksilber, als Knallgold. Ein halbes Gran auf eine glühende Kohle geworfen, knallt wie ein Pistolenschuſs. Der elektrische Funke, ein hartes Aufdrücken, ein Hammerschlag oder die Berührung mit einer, mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchteten gläsernen Röhre, zünden es an, und wenn das Präparat dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, soll es, nach Trommsdorff, bei der gelindesten Berührung explodiren. Man hat ganz kleine Stücke davon zwischen die zwei Blätter einer Spielkarte eingelegt, und diese verpuffen mit einem starken Knall, wenn die Stelle über die Flamme eines Lichts gehalten wird. Diese knallende Kartenblätter haben den Namen Knallfidibus erhalten. Eine Art, dieses Präparat anzuwenden, ist folgende: Man schneidet

von Papier $2\frac{1}{4}$ Zoll breite Streifen, so lang wie man sie zu haben wünscht, mit einer Scheere ab. Am Ende jedes Streifens befestigt man mit Gummi- oder Leimwasser ein wenig grobes Glaspulver, etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weit. Sowohl oberhalb des Glaspulvers, als auf dem mit Gummiwasser befeuchteten Papier, streut man ein wenig Knallsilber, und läſst die Streifen an der Luft trocknen. Man legt sie nachher mit den so armirten Enden mit dem Knallsilber nach innen etwas zusammen, so daſs das Knallsilber nicht gegen das Glaspulver, sondern gegen das Papier zu liegen kommt; an den Enden der beiden Streifen befestigt man dann einen Umschlag von Papier, der die Enden der Streifen dicht an einander drückt, ohne aber dadurch die Verschiebbarkeit beider Streifen gegen einander zu verhindern, wenn man sie dann nach der Länge auseinanderzieht, so werden sie zusammengedrückt, gerade wenn das Knallsilber über das Glas gleitet, und es entsteht dann die Explosion. Man hat sie angewandt, um sie auf Reisen an die Thüre des Schlafzimmers zu befestigen, damit man beim Oeffnen der Thüre vom Knall geweckt werde. Man pflegte auch kleine Papiertüten zu machen, worin man das Glaspulver mit ein wenig Knallsilber einlegte, und die Oeffnung zuleimte. Wenn diese heftig gegen den Fuſsboden geworfen werden, oder wenn jemand darauf tritt, explodiren sie. Man muſs jedoch sich sehr hüten, dieses gefährliche Mittel zu Ueberraschungen anzuwenden, weil gerade durch diese Ueberraschung Unglücksfälle oft eingetreten sind, die in den meisten Ländern Polizeiverbote gegen die Anwendung des Knallsilbers zu diesem Endzweck veranlaſst haben. Vorsichtsmaſsregeln, die bei der Bereitung des Präparats nicht auſser Acht gelassen werden müssen, sind: *a)* daſs es in einem so geräumigen Gefäſse bereitet wird, daſs es nicht überläuft; denn wenn das Knallsilber an der auswendigen Seite des Glases trocknet, explodirt es oft wenn es weggenommen werden soll; *b)* daſs man sich nicht der noch warmen Flüssigkeit, worin sich das Knallsilber bildet, mit einem brennenden Lichte nähert, denn die Aetherdämpfe entzünden sich dann

in einiger Entfernung vom Gefäfs, und die Masse explodirt; und *c)* dafs man, wie schon angeführt ist, die Flüssigkeit nicht mit einem harten Körper umrührt, weil man Beispiele hat, dafs sie durch Umrühren mit einer gläsernen Röhre explodirt hat *). Weinsteinsäure, Kali und Silberoxyd geben ein unauflösliches, pulverförmiges Doppelsalz. Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Silberoxyd, geben ein in Wasser leicht auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen anschiefst und vom Wasser nicht zerlegt wird. Es ist so zusammengesetzt, dafs beide Oxyde dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Das Cyansilber, wenn es mit Cyankalium, Cyannatronium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanstronstium, oder mit blausaurem Ammoniak behandelt wird, wird von diesen zu einer farbenlosen Flüssigkeit aufgelöst, die keinen Geruch hat, und anfangs einen süfslichen, nachher aber einen höchst unangenehmen Geschmack hat. Diese Verbindungen sind von v. Ittner entdeckt. Sie werden weder von salzsauren Salzen, noch von ätzenden Alkalien niedergeschlagen, wohl aber von allen den stärkeren Säuren, die das gewöhnliche eisenhaltige Blutlaugensalz zersetzen können. Sie sind in Alkohol unauflöslich, und lassen sich da-

*) Möge folgende Anekdote von diesem Präparat den jüngeren Lesern zur warnenden Erinnerung dienen. Ein reisender Opticus, der sich vermuthlich mit der Bereitung von Knallsidibus beschäftigte, hatte nach dem Orte, wo er sich aufhielt, eine kleine Dose mit diesem Präparat kommen lassen. Er mufste sie im Posthause öffnen, um ihren Inhalt zu zeigen. Als er den Deckel wieder aufsetzte, war vermuthlich ein Korn dazwischen liegen geblieben, und die Masse explodirte in seiner Hand, die gröfstentheils abgeschlagen wurde, und wovon die kleinen Knochenstücke unter den Tisch gefunden wurden, dessen mehrere Zoll dicke Platte zugleich durchlöchert ward. Kleine Stücke der Dose schienen die Brust an mehreren Stellen aufgeritzt zu haben, und der Unglückliche starb am 11ten Tage. Es wurde keiner von den Postbedienten beschädigt, und der Heftigkeit des Knalls ungeachtet, welcher ihnen für einige Zeit lang das Gehör benahm, ging keine Fensterscheibe entzwei, welches durch eine weit schwächere Explosion von Pulver nothwendig geschehen wäre.

durch aus Wasser niederschlagen. Die Kohlensäure der Luft verändert sie nicht. Das Kalisalz ist durch Abdampfen leicht zum Krystallisiren zu bringen, und sie geben dann durchsichtige, farbenlose, federähnliche Krystalle. Werden diese auflöslichen Doppelsalze mit neutralen Metallsalzen gemischt, so schlägt sich das Cyansilber mit dem zugesetzten Metall, das sich mit dem Cyan verbunden, nieder, und es entstehen doppelte Cyanverbindungen, die von gleicher Beschaffenheit mit denen sind, die man von den entsprechenden, eisenhaltigen, blausauren Salzen, oder den Doppelcyanverbindungen des Eisens mit anderen Metallen erhält, wovon ich beim Eisen ausführlicher reden werde.

Die Anwendung des Silbers zum ökonomischen Gebrauch ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silber ist ein vorzügliches inneres Heilmittel, als krampfstillend, nervenstärkend und zusammenziehend. Wenn es in concentrirter Form angewandt wird, ist es, wie ich oben angeführt habe, ein wirksames äufserliches Aetzmittel.

6. Quecksilber. *(Hydrargyrum.)*

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, eben so wie das Kupfer, das Silber und das Gold. Es kommt in den Bergwerken sehr selten vor. Bei Almaden in Spanien, bei Idria in Krain, im Zweibrückschen, bei Friaul in Istrien, und auf verschiedenen Stellen in Ost- und West-Indien, giebt es Quecksilbergruben. Es kommt theils gediegen vor in gröfseren oder kleineren Kugeln, in verhärtetem Thon oder Kalkspath eingemengt, gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Zinnober, und zuweilen als salzsaures Quecksilberoxydul.

Das Quecksilber wird aus dem Zinnober auf verschiedene Weise geschieden. Im Zweibrückschen, wo diese Operation am vollkommensten gemacht wird, sortirt man das Erz mit der Hand, wodurch nur das Quecksilberhaltige ausgewählt wird. Man zerpocht es darauf zum Pulver, mischt es mit ungelöschtem Kalk, und legt

es in Retorten von Eisen, die mit gläsernen Vorlagen versehen sind. So lange Feuchtigkeit übergeht, bleiben die Vorlagen unlutirt, nachher werden sie aber mit Thon zugemacht, und man giebt ein stärkeres Feuer, wobei das Quecksilber überdestillirt. Diese Operation beruht darauf, daſs die Kalkerde das Quecksilber vom Schwefel trennt. Man erhält zwischen 12 und 20 Loth vom Centner Erz. In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, daſs die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von Zweibrücken wird das Quecksilber in groſsen Flaschen von geschmiedetem Eisen ausgeführt, die mit einer wohl schlieſsenden eisernen Schraube verstopft werden. Aus Spanien dagegen kommt es in Säcken von Schafsfellen, wovon 2 bis 3 in einander gelegt sind.

Das auf diese Art bereitete Quecksilber ist ziemlich rein. Aber wenn es von fremden Metallen verunreinigt ist, muſs es umdestillirt werden, welches am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten geschieht, worin man vorher $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. Vor der Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, worin der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, daſs er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einer Papiertüte verlängert werden. Dieses thut man, um zu verhindern, daſs das heiſse Quecksilber nicht unmittelbar aufs Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Bei dieser Operation kann jedoch das Quecksilber nicht chemisch rein erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen öfters Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommen-

sten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es von reinem Zinnober, mit gleichem Gewicht Eisenfeilen gemischt, destillirt wird; oder wenn man den Zinnober mit 6mal seines Gewichts Mennige mischt, und dieses Gemenge destillirt, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Blei in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hiebei das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstoſsen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist poliert, metallisch, silberähnlich, und es flieſst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schieſst im Erstarren in regelmäſsigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, und das erstarrte hat, nach Schulze's Berechnung, 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird vom Wärmestoff in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrichs Versuchen, bei $+ 356\frac{1}{4}$ Graden ein. Dieses hohen Siedpunkts ungeachtet, dampft das Quecksilber jedoch in allen Temperaturen ab. Hermbstädt und Faraday haben gezeigt, daſs, wenn man einen Tropfen Quecksilber in eine Bouteille legt, und am Pfropfen ein Goldblatt befestigt, dieses nach einigen Tagen amalgamirt ist. Stromeyer hat gezeigt, daſs Quecksilber sich bei $+ 60$ bis $80°$ in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Wenn es bis zum Er-

starrungspunkt abgekühlt worden ist und zu erstarren anfängt, zieht es sich plötzlich sehr schnell zusammen, welches zu falschen Angaben solcher Grade von Kälte, bei welchen das Quecksilber feste Form angenommen hatte, Veranlassung gab, weil man die Temperatur nach dieser Zusammenziehung berechnet hat.

Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Salzsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber es wird, mit Entwickelung von Stickstoffoxyd, von der Salpetersäure aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedpunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, oxydirt sich und bildet glühende Funken. — Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

a) Das Oxydul wird erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxydul in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Kali oder kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Fall mit der Vorsicht, daſs nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus salzsaurem Quecksilberoxydul und kaustischem Kali bereitet, so muſs man, nach Donovan's Angabe, das Salz äuſserst fein pulverisiren und einen groſsen Ueberschuſs an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Salzsäure zieht daraus das Oxyd heraus, von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein weiſses Pulver, welches im Tageslicht sowohl, als in der Siedhitze, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine

Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die Lehrbücher führen an, daſs sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln läſst, und daſs Boerhave es erhalten hat, als er eine bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hatte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiſs, daſs der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als daſs sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxyd scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der gröſsere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt darauf mit dem Pistill, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben zerbrochen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, daſs alle die pharmaceutischen Präparate, die durchs Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummi-Auflösung u. a. m., das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist unbekannt. Man hat eine alte Erfahrung, daſs Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft hat; aber die Versuche, welche damit sollen gemacht worden sein, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdecken können, welches in diesem

Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden sollen. Das Quecksilberoxydul, aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefällt, wird als Arzeneimittel gebraucht, und man nennt es gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni.* 100 Th. Quecksilber nehmen darin 3,98 oder beinahe 4 Th. Sauerstoff auf, und das Oxydul besteht aus 96,20 Th. Quecksilber und 3,80 Th. Sauerstoff.

b) Das Oxyd erhält man, theils wenn das Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, und theils durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Im ersten Fall wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben gieſst man Quecksilber hinein, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt den Kolben darauf auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, daſs das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung hindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmählige Verwechselung der Luft statt, je nachdem der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmählig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn das Salz in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich keine Dämpfe von Stickstoffoxyd aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickeln. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmäſsig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; man setzt einen groſsen Werth darauf, es krystallisirt zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, daſs der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer

während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, je besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, daſs sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daſs das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist auſserdem nöthig, daſs sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, salzsäurefrei gewesen war, als daſs das Brennen in einem bedeckten Platinatiegel geschieht, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen wird und die Masse eher durchdringen kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyd; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig nicht verjagte Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, daſs dieses unrein ist, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Th. Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit $3\frac{1}{2}$ Th. metallischen Quecksilbers durch Reiben gemischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich aus der Retorte kein Geruch von Stickstoffoxyd mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Man bedient sich des rothen Quecksilberoxyds als ein Arzeneimittel, unter dem Namen: *Mercurius praecipitatus ruber*, und da die Aerzte nur das durchs Kochen des Metalls bereitete zum inneren Gebrauch dienlich gefunden haben, so schreibt man dieses einem kleinen Hinterhalt von Salpetersäure, in dem nach der letztbeschriebenen Methode bereiteten Oxyd, zu. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulveri-

sirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet. Die Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, daſs das Alkali vorwaltet, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz. Wird das Hydrat gelinde erhitzt, so verliert es sein Wasser und das Oxyd bleibt rein zurück. Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, wenn die Reduction bei einer höheren Temperatur als dem Siedpunkt des Quecksilbers geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, daſs man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei bloſs das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben. Es überzieht sich immer mit einem unklaren Häutchen, und kann nicht zu Thermotern und Barometern angewandt werden, in denen es binnen kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Salzsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovans Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so daſs, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und bloſs einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. Das Quecksil-

beroxyd, welches man in den Officinen findet, ist oft absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl gemengt. Dieses wird durchs Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei das Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleibt. Man bemerkt dieſs auch, wenn das Oxyd zum äuſserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Blei-Superoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird. — Das Verhalten des Quecksilberoxyds zum Wasser, Alkalien und Erden, ist noch gröſstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weiſsen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurückläſst. Das Ammoniak löst nichts davon auf. 100 Th. Quecksilber nehmen im Oxyd, nach Sefströms Versuchen, 7,9 Th. Sauerstoff auf; das Oxyd besteht also aus 7,32 Th. Sauerstoff und 92,68 Th. Metall, und enthält auf ein gleiches Gewicht Quecksilber doppelt so viel Sauerstoff, als das Oxydul.

Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregationszustande verschieden gefärbte Masse, Zinnober genannt. Man erhält Zinnober, wenn 1 Th. Schwefel geschmolzen wird, und dazu, unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zugegossen werden. Beide verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und diese Masse entzündet sich, wobei man sie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, bedecken muſs. Man erhält dann eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetasse auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht

verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläsernen Kolben eingelegt, dessen Hals nur unvollkommen verschlossen ist, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade sublimirt. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Großsen gemacht. Je gröſser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, je schöner wird die Farbe. Es ist auſserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, daſs diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer auſserordentlichen Schönheit. In Almaden, in Spanien, wird der krystallisirte und reine Zinnboer für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht. Nach Sefströms Versuchen besteht der Zinnober aus 13,71 Th. Schwefel und 86,29 Th. Quecksilber, oder 100 Th. Metall nehmen 15,9 Th. Schwefel auf. Man findet, daſs der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober sein muſs. Dieser Niederschlag ist schwarz, voluminös, pulverförmig und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten; Bei der Sublimation giebt es jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch die Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält, und als sie durch Mennige zersetzt wurde, fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, daſs hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zum Hervorbringen der rothen Farbe, so

hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welches mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Theile in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe während zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugegossen, sondern man läſst die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählig röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne, rothe Farbe. Das Gefäſs wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Man hat das Rothwerden der Verbindung dem Verlust einer geringen Portion Wasserstoff zugeschrieben, aber Payssé behauptet, daſs der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annimmt, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, während vier Wochen an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt wird. Berthollet fand ebenfalls, daſs der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm. — Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schweflichtsaures Gas. Geglüht mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und bei allen diesen Gelegenheiten destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und verbindet sich mit Salzsäure-Superoxydul oder Chlor unter Feuererscheinung, wobei salzsaures Quecksilberoxyd und schwefelhaltige Salz-

säure sich bilden. Der Zinnober wird allgemein als eine schöne rothe Malerfarbe angewandt, wobei der uns aus China zugeführte sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeiniglich schöner, je feiner er vertheilt ist. Er wird mit Mennige verfälscht, welches jedoch, so wie beim Oxyd, mit dem Löthrohr oder mit Salpetersäure entdeckt wird. In der Medicin wird der Zinnober zum Räuchern bei venerischen Krankheiten, und zum Färben verschiedener Arzeneimittel angewandt.

Das Quecksilber kann sich, nach Sefströms Versuchen, in noch einem anderen Verhältniſs mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser gemischt wird, wodurch man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn das Oxydulsalz mit Hydrothionalkali zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff in Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel wie im Zinnober auf.

Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor und Wasser digerirte, wobei das Gemenge oft geschüttelt wurde. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden läſst, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man salzsaures Quecksilberoxyd mit Dämpfen von Phosphor zersetzt, so erhält man, auſser

metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird, wenn man sie aufbewahrt, nicht verändert.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt eine solche Legirung Amalgama, und da diese bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft in flüssiger Form erhalten werden kann, so giebt sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber, finden wir, daſs eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus es oft krystallisirt, und von welchem es durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, daſs sie vollends flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge preſst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und läſst die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle andere, erst bei höheren Temperaturen mögliche Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, falls sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgama unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung stellt davon einen Beweis dar. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom gröſsten Theil

fremder Einmischungen dadurch, daſs man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgieſst; man findet alsdann am Boden des Gefäſses eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, daſs sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber daſs diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Basen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zu können. Mit Kalium verbindet sich Quecksilber zu gleichem Volumen unter Entwickelung von Wärme; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine gröſsere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Man kann darüber, was ich schon in diesem Theil, Seite 70., davon angeführt habe, vergleichen.) Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, daſs die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber als negativer Leiter zerlegt wird, so schieſst in jenem ein krystallisirtes Amalgama als eine metallische Vegetation an. Der Verbindung des Quecksilbers mit Ammonium, Calcium u. s. w., habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan. Nach Bergman erhält man ein graues Arsenikamalgama, wenn 1 Theil Arsenik in einem geschlossenen Gefäſse mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird. Mit Antimon verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgama. Eben so verhält es sich zum Tellurmetall. Die Verbindung von Silber mit Quecksilber hat eine groſse Neigung zum Krystallisiren. Sie kommt im Mineralreich vor, und dann bisweilen in flüssiger Form

mit

mit Krystallen gemengt, bisweilen krystallisirt theils in regelmäſsigen Octaëdern mit absgetumpften Ecken, oder in Rhomboidaldodecaëdern. Durch Kunst wird diese krystallisirte Verbindung erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Theilen einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Theilen einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure gemischt und am Boden des Gefäſses ein Amalgama von 7 Th. Quecksilber mit 1 Theil Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in dieser eine Menge metallglänzende Krystalle ausgeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche deswegen den Namen *Arbor Dianae* erhalten hat. Die Bildung dieser Krystalle entsteht durch die Ausfällung des Silbers vom Quecksilber, und verlangt, daſs mehr Quecksilber anwesend sein muſs, als zu dem vollständigen Niederschlagen nöthig ist, aber doch nicht so viel, daſs die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgama aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgama besteht aus 65 Theilen Quecksilber und 35 Theilen Silber, und das Quecksilber nimmt, um Oxyd zu bilden, doppelt so viel Sauerstoff auf, als das damit verbundene Silber.

Quecksilbersalze.

Diese sind von zweierlei Gattung, Oxydulsalze und Oxydsalze. Ihre gemeinschaftlichen Charaktere sind, daſs sie, mit Ausnahme der salzsauren, in einer höheren Temperatur zersetzt werden und metallisches Quecksilber geben, und daſs alle hier nachfolgende Metalle aus ihren Auflösungen Quecksilber in metallischer Form reduciren, wovon die Oberfläche der meisten gleichsam versilbert wird. — Das Quecksilber wird auch aus seiner Auflösung von Eisenoxydulsalzen und Zinnoxydulsalzen niedergeschlagen.

Oxydulsalze unterscheiden sich dadurch von den Oxydsalzen, daſs, wenn sie mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden, sich das Oxydul mit schwarzer Farbe niederschlägt. Schwefelsaures Queck-

silberoxydul erhält man, wenn 1 Theil Quecksilber zur angehenden Gasentwickelung mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die Digestion in dem Augenblick abgebrochen wird, wenn sich das Quecksilber in ein weifses Pulver verwandelt hat. Hierbei mufs man genau verhüten, dafs sich die Temperatur nicht bis zur Siedhitze der Säure erhöht, weil sich dann zugleich eine Portion Oxydsalz bildet. Man giefst die erkaltete Säure ab, und spühlt die Salzmasse mit etwas kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Man kann auch, nach Sefström, dieses Salz erhalten, wenn eine warme Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen wird. Dieses Salz ist in Wasser schwer auflöslich, braucht zu seiner Auflösung 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Wasser, und schiefst daraus in prismatischen Krystallen an. In verdünnter Schwefelsäure ist es auflöslich, und aus dieser Auflösung soll, nach Fourcroy, ein saures Salz krystallisiren. Aus einer kochendheifsen Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul schlagen kaustische Alkalien ein graues Pulver nieder, welches ein basisches Oxydulsalz ist. Setzt man einen Ueberschufs von Alkali zu, so wird die Schwefelsäure daraus gezogen und man erhält Oxydul. Schweflichtsaures Quecksilberoxydul scheint nicht existiren zu können. Schweflichte Säure giebt, in Verbindung mit dem Oxyd, schwefelsaures Oxydul, und eine gröfsere, diesem Salze zugesetzte Menge schweflichte Säure, reducirt das Oxydul zum Metall. Dasselbe geschieht, wenn man ein Quecksilberoxydulsalz mit unterschweflichtsaurem Kali behandelt, wodurch augenblicklich Schwefelquecksilber gebildet wird. Auch wenn die Flüssigkeit nur ein 100,000 Theil vom salpetersauren Quecksilberoxydul enthält, so nimmt sie vom Schwefelquecksilber eine braune Farbe an, wenn das unterschweflichtsaure Salz zugesetzt wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird erhalten entweder, wenn Quecksilber in kalter und etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird, oder wenn die Auflösung in der Wärme geschieht, und diese Auflösung mit weit

mehr Quecksilber, als sie auflösen kann, so lange gekocht wird, bis die Flüssigkeit gelb zu werden anfängt, wonach die Auflösung abgegossen und einer langsamen Erkaltung überlassen wird. Das Salz schiefst in farbenlosen Krystallen an. Die Krystalle verlieren einen Theil ihrer Säure, und das Sonnenlicht giebt ihrer Oberfläche eine gelbe Farbe. Im Finstern erhalten sie sich lange, verwittern aber endlich an der Oberfläche, ohne gelb zu werden. Die nach diesen verschiedenen Methoden bereiteten Auflösungen unterscheiden sich dadurch, dafs die erstere, welche in der Kälte gemacht ist, sowohl einen Ueberschufs von Säure, als eine Einmischung von Oxydsalz enthält, und dafs sie mit Wasser gemischt werden kann, ohne davon gefällt zu werden; die letztere dagegen, worin die Säure gesättigt ist, wird von Wasser getrübt, weil das neutrale Salz in kaltem Wasser nicht auflöslich ist, sondern, eben so wie die Salze von Wismuth und Antimon, in ein unauflösliches basisches Salz und in ein von Wasser auflösliches, saures Salz zerlegt wird. In kochendem Wasser wird es leichter aufgelöst, aber es setzt dann, nach Sefströms Versuchen, eine kleine Menge eines gelben Pulvers ab, welches basisches, salpetrichtsaures Quecksilberoxydul zu sein scheint, wobei die Auflösung eine entsprechende Quantität des Oxydsalzes enthält. Ein kleiner Zusatz von Salpetersäure zu dem Wasser, worin das Salz aufgelöst werden soll, bewirkt eine vollständige Auflösung. Die leichteste Art, das Quecksilberoxydul zu erhalten, scheint zu sein, dafs man eine Auflösung dieses Oxydsalzes in eine Lauge von kaustischem Kali eintröpfelt. Man erhält die gröfste Quantität des ebengenannten basischen, salpetersauren Oxydulsalzes, wenn eine concentrirte und mit Quecksilber völlig gesättigte Auflösung in Salpetersäure mit viel kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das basische Salz niederschlägt. Es giebt, nach Donovan, zwei basische Salze. Das erste, welches durch Niederschlagen oder Waschen mit viel kaltem Wasser erhalten wird, ist gelb. Aber wenn dieses nachdem mehrere Mal nach einander mit kochendem Wasser umgeschüttelt wird, so läfst das

abgegossene Wasser einen blaugrauen Stoff fallen, welcher auch ein basisches Salz ist. Man erhält dasselbe Salz, wenn man das Oxydul mit ein wenig kalter Salpetersäure zusammenreibt. Es wird auch erhalten, wenn man die Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer gewissen Menge Alkali versetzt. Der erste Niederschlag ist weiſs; dann nimmt er eine hellgraue, und endlich eine dunkelgraue Farbe an. Wird ein Ueberschuſs von Alkali zugesetzt, so bleibt bloſs das Oxydul zurück. Salpetrichtsaures Quecksilberoxydul ist in seinem neutralen Zustande noch unbekannt. Es bildet sich durch ein lange fortgesetztes Kochen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuſs von Quecksilber, wobei die Flüssigkeit allmählig dunkelgelber wird. Man erhält diese Verbindung basisch, wenn man das salpetersaure Oxydulsalz gelinde erhitzt, oder wenn man über metallisches Quecksilber bei einer, mit Behutsamkeit angewandten Hitze das Oxydulsalz in seinem Krystallwasser schmilzt. Das basische Salz ist ein citronengelbes, in Wasser wenig auflösliches Pulver, welches von den kaustischen Alkalien zersetzt wird und Oxydul absetzt. Salzsaures Quecksilberoxydul ist ein in der Arzeneikunst sehr merkwürdiges Präparat, und wurde vormals von den Pharmaceuten *Mercurius dulcis* genannt, wenn es durch Niederschlagen bereitet war, und *Calomel*, wenn es durch Sublimirung dargestellt wurde. Man kann dieses Salz nach zwei verschiedenen Methoden fabrikmäſsig bereiten, durch welche es von gleicher Güte erhalten wird, wenn man nur die nöthigen Vorsichtsmaſsregeln beobachtet. Die am wenigsten kostspielige Art ist folgende: Man digerirt $1\frac{1}{8}$ reines Quecksilber mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gew. so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird. Wenn das Volumen des Quecksilbers nicht mehr abzunehmen scheint, läſst man die Digestion noch eine Weile fortfahren, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe anzunehmen anfängt. Man hat dann eine Auflösung von 1 Th. salzsaurem Natron in 32 Th. destillirtem Wasser bei der Hand, die man beinahe zum Kochen erhitzt, und

wozu man eine Portion Salzsäure gemischt hat. Die Auflösungen werden jetzt zusammengegossen, wobei die Säuren die Basen wechseln, und man erhält salzsaures Quecksilberoxydul, welches als ein weiſses Pulver niedergeschlagen, und mit der überstehenden Flüssigkeit eine Weile digerirt wird, worauf man es mit kochendem Wasser aufs genaueste auslaugt. Umstände, die ein Miſslingen dieser Operation verursachen können, sind: 1) Daſs man weniger Quecksilber genommen hat, als die Säure aufzulösen fähig war, wodurch man salpetersaures Quecksilberoxyd erhält, welches mit der Salzsäure ein auflösliches Salz giebt. Man verliert zwar dadurch, daſs das salzsaure Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt, aber der Niederschlag ist jedoch, nachdem man ihn gewaschen hat, ein Präparat von gehöriger Beschaffenheit, wenn die Auflösung hinreichend sauer gewesen ist; 2) daſs, wenn die beiden Auflösungen im Augenblick der Mischung völlig neutral waren, ein basisches, salpetersaures Quecksilbersalz durch die Verdünnung der Flüssigkeit niedergeschlagen wird, welches durch das sorgfältigste Waschen nicht weggenommen werden kann, und welches immer sehr gefährliche Wirkungen hervorbringt, wenn dieses Präparat zum inneren Gebrauch angewandt wird, besonders, wenn die Quecksilberauflösung Oxyd enthielt. Um diesem zuvorzukommen, macht man die eine von diesen beiden Auflösungen hinreichend sauer und mischt sie, noch heiſs, zusammen. Es kann dabei gleichgültig sein, ob man, nach dem von Sefström gemachten Vorschlage, zur Quecksilberauflösung Salpetersäure gieſst, oder, nach Chenewix's Angabe, Salzsäure zum Kochsalz gieſst; denn keine dieser Säuren hat auf das salzsaure Oxydulsalz eine auflösende Einwirkung. Die zweite Art der Bereitung dieses Salzes ist die durch Sublimirung von 4 Th. salzsaurem Quecksilberoxyd, welches vorher mit 3 Th. Quecksilber bis zur vollkommensten Zusammenmischung gerieben worden ist. Um das Stauben zu verhüten, setzt man vor dem Reiben ein wenig Alkohol zu. Die gemischte Masse wird in einen gläser-

nen Kolben gelegt und bei einem allmählig vermehrten Feuer sublimirt, wobei das Quecksilber auf Kosten des im Oxyd befindlichen Sauerstoffs oxydirt und das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandelt wird. Man hat auch vorgeschlagen, dieses Salz so zu bereiten, daſs 31 Th. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd äuſserst genau mit 20½ Th. metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Th. feingeriebenem Kochsalz gemischt und sublimirt werden. Diese Bereitungsart erspart die Mühe, salzsaures Quecksilberoxyd zuerst zu bereiten. Man erhält eine sublimirte, krystallinische Rinde, die man vom mitfolgenden grauen Pulver, welches dem Glase am nächsten liegt, abscheidet, und welches theils aus Quecksilber, theils aus noch unzersetztem Oxydsalz besteht. Die erhaltene, krystallisirte Salzrinde ist jedoch nicht von Oxydsalz so vollkommen gereinigt, daſs sie ohne weitere Vorsicht würde als Arzeneimittel angewandt werden können. Aeltere Chemiker schreiben vor, daſs sie mehrere Mal aufs Neue sublimirt werden sollte, und es war dann eigentlich sie, die den Namen Calomel oder *Panacea mercurialis* erhielt. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daſs sich im reinsten Oxydulsalze bei jeder neuen Sublimation eine Portion Oxydsalz bildet. Statt dieser wiederholten Sublimation reibt man jetzt die Salzrinde fein und schlämmt sie, wobei das Oxydsalz, welches sie hätte enthalten können, vom dabei angewandten Wasser aufgelöst wird. In neueren Zeiten hat man vorgeschlagen, die Dämpfe des Salzes in ein Gefäſs mit warmen Wasser zu führen, wo sie dann von den Wasserdämpfen zu einem unendlich feinen Pulver condensirt werden, und wo das mitfolgende Oxydsalz im Wasser aufgelöst zurückbleibt; und gewiſs ist diese Methode auch deswegen vorzuziehen, weil die Wirksamkeit dieses Arzeneimittels sehr von der Feinheit des Pulvers abhängt. Man erkennt daran, daſs das in den Apotheken aufbewahrte Oxydulsalz mit Oxydsalz verunreinigt sei, daſs wenn man es mit Alkohol digerirt und nachher kaustisches Kali zugieſst, aus dem aufgelösten Oxydsalze das Oxyd mit gelber Farbe niedergeschlagen wird. Enthält es dagegen ein

basisches, salpetersaures Salz, so findet man dieses, wenn man es bei gelinder Wärme mit Wasser digerirt, welches mit etwas Salpetersäure versetzt ist, und dieses mit einem Alkali mischt, wodurch dann das aufgelöste, basische Salz niedergeschlagen wird. Man entdeckt es auch, wenn eine kleine Portion des Salzes in einem kleinen Stück einer Barometerröhre, deren eines Ende zugeblasen ist, erhitzt wird, wobei sich nitröses Gas entwickelt, das die Luft in der Röhre roth färbt und durch den Geruch entdeckt wird. Das salzsaure Quecksilberoxydul, welches durch Sublimation krystallinische Form angenommen hat, bildet 4seitige Prismen mit 4seitigen Endspitzen. Es wird vom Sonnenlicht geschwärzt, und wenn es im Finstern gestoſsen oder zerbrochen wird, leuchtet es, als wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen hellgelben Strich. Dieses Salz ist in Wasser so unauflöslich, daſs, nach Pfaffs Versuchen, ein Gran Salzsäure, mit 250,000 Gran Wasser verdünnt, salzsaures Quecksilberoxydul ganz deutlich absetzt, wenn es mit dem salpetersauren Oxydulsalze gemischt wird. Wenn man dieses Salz dem Ammoniakgase aussetzt, so absorbirt es eine geringe Quantität davon und wird schwarz. Durch Zusatz von ein wenig kaustischem Alkali soll es, nach Stromeyer, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach Donovan, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30 Mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Davy sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Produkte als Mischungen von Oxydul mit unzersetztem, neutralem Salze an. Donovan führt an, daſs, wenn man auf feingeriebenes Calomel einige Tropfen kaustisches Kali fallen läſst, dieses eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, daſs sich basisches, salzsaures Quecksilberoxyd bildet und eine Portion Quecksilber in metallischer Form wieder hergestellt wird. Wenn das neutrale Salz mit concentrirter Salzsäure lange gekocht wird, so wird das Oxydul in Oxyd zersetzt, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt

wird. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in der Säure aufgelöst wird, wobei es schwerauflösliche, krystallinische, hellgelbe Körner bildet. Erhitzt wird es, nach Vauquelin, mit Verpuffung zersetzt, und giebt Sauerstoffgas und salzsaures Quecksilberoxyd. Jodsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches, blaſs hellgelbes Pulver. Oxydirt jodsaures Quecksilberoxydul ist unauflöslich und weiſs. Phosphorsaures Quecksilberoxydul wird als ein weiſses, auch in überschüssiger Phosphorsäure unauflösliches Pulver, welches unter dem Vergröſserungsglase ganz krystallinisch aussieht, niedergeschlagen. Es wird in der Hitze zersetzt, das Quecksilber destillirt ab, und die Phosphorsäure bleibt, mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt vermischt, zurück. Man bereitet Phosphor von diesem Salze durch Destilliren mit Kohlenpulver. Phosphorichtsaure Quecksilbersalze können nicht existiren, weil die phosphorichte Säure nicht allein die Oxyde des Metalls zersetzt, sondern alle seine Salze, und das Quecksilber in metallischer Form reducirt. Fluſsspathsaures Quecksilberoxydul ist ein unauflösliches Pulver. Boraxsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn eine Auflösung von salpetersauren Oxydulsalzen mit einer Boraxauflösung gemischt und das Gemenge abgedampft wird; das boraxsaure Salz schieſst dann in kleinen, glänzenden Schuppen an. Von salzsaurem Ammoniak wird es leicht aufgelöst. Boraxsäure allein schlägt nichts nieder, nicht einmal aus einer concentrirten Quecksilberauflösung in Salpetersäure. Kohlensaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das salpetersaure Oxydulsalz mit reinem, kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird. Der Niederschlag geschieht im ersten Augenblick ohne Aufbrausen und hat eine weiſse Farbe, aber im Kochen entwickelt er Kohlensäure und wird grau. In kohlensäurehaltigem Wasser sowohl, als in einem Ueberschuſs von kohlensaurem Alkali, läſst er sich auflösen. Selensaures Quecksilberoxydul wird erhalten, sowohl wenn Selensäure in eine Auflösung von salpetersaurem

Quecksilberoxydul eingetröpfelt wird, als durch doppelte Zersetzung. Es bildet ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver. Im Erhitzen schmilzt es und giebt eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Bei einer gröfseren Hitze geräth sie ins Kochen und destillirt in dunkelen Tropfen über, die nach dem Erkalten eine bernsteingelbe Farbe annehmen und gewöhnlich durchsichtig werden. Von kaustischem Kali wird es mit Hinterlassung von Oxydul zersetzt. Es wird von Salzsäure zerlegt; es lösen sich salzsaures Quecksilberoxyd und Selensäure in der Flüssigkeit auf, und es bleibt reducirtes Selenium unaufgelöst zurück. Arseniksaures Quecksilberoxydul ist ein weifses, unauflösliches Pulver, welches in Salzsäure aufgelöst wird. Arsenichtsaures Quecksilberoxydul verhält sich eben so. Man erhält es, aufser durch Niederschlagen mit arsenichtsauren Salzen, auch wenn Quecksilber mit Arseniksäure digerirt wird. Molybdänsaures Quecksilberoxydul ist ein schwefelgelbes, unauflösliches Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht aufgelöst. Von Galläpfelinfusion wird es zersetzt, aber Kupfer stellt das Quecksilber daraus nicht wieder her. Chromsaures Quecksilberoxydul ist ein orangegelbes, in Wasser unauflösliches Pulver, dessen Farbe höher ausfällt, je nachdem es aus einer verdünnten Flüssigkeit niedergeschlagen wird. In Salpetersäure wird es aufgelöst, wobei es auf Kosten der Chromsäure zum Oxydsalze zersetzt wird; Alkalien schlagen also aus dieser Auflösung zuerst chromsaures Quecksilberoxyd, und dann grünes Chromoxyd nieder. Es wird im Glühen zersetzt und giebt grünes Chromoxyd. Essigsaures Quecksilberoxydul erhält man, wenn das Oxydul in sehr verdünnter und kochendheifser Essigsäure aufgelöst wird, und man die filtrirte Auflösung darauf erkalten läfst. Man kann es auch erhalten, wenn eine kochendheifse und verdünnte Auflösung des salpetersauren Oxydulsalzes mit einer ebenfalls heifsen Auflösung von essigsaurem Kali niedergeschlagen wird. Nach Stromeyer krystallisirt es in leichten, silberglänzenden, halb-

klaren Schuppen, die fett anzufühlen, biegsam und zähe sind, so daſs man sie schwer pulverisiren kann. Sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, und riechen nach Essig. Aus der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, es verwittert auch nicht; aber in offenen Gefäſsen oxydirt es sich an der Oberfläche, und wird mit einem gelben Pulver bedeckt. Im feuchten Zustande dem Sonnenlichte ausgestellt, nimmt es gleich eine schwarze Farbe an, aber im Finstern wird es wieder farbenlos oder gelb. In der Sublimation wird es zersetzt, wobei ein kleiner Theil des Salzes unverändert entweicht. Es ist in kaltem Wasser unauflöslich, wenn dieses nicht ein wenig Essig enthält, und in kochendheiſsem Wasser wird es zum Theil zerlegt; es setzt sich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Oxydsalz. In Alkohol ist es unauflöslich, aber damit digerirt wird es davon zersetzt, es wird Quecksilber reducirt und Essigäther gebildet. Kaustische Alkalien scheiden daraus ein schwarzes Pulver ab, welches ein basisches, essigsaures Oxydulsalz enthält. Kleesaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kleesaurem Alkali niedergeschlagen wird. Es ist ein weiſses, in Wasser beinahe unauflösliches Pulver, welches erhitzt mit einer kleinen Explosion zersetzt wird. Citronensaures Quecksilberoxydul ist ein schwerauflösliches, weiſses Pulver, welches von Salpetersäure leicht aufgelöst und durch Glühen zersetzt wird. Weinsteinsaures Quecksilberoxydul läſst sich nur langsam auflösen und krystallisirt in weiſsen, glänzenden Schuppen. Benzoësaures Quecksilberoxydul ist ein weiſses Pulver, welches sich nur langsam auflösen läſst. Es ist flüchtig und sublimirt sich in weiſsen, federartigen Krystallen. Bernsteinsaures, galläpfelsaures und honigsteinsaures Quecksilberoxydul sind alle farbenlos und unauflöslich.

Die Oxydsalze unterscheiden sich von den Oxydulsalzen durch die gröſsere Verwandtschaft, welche zwischen den meisten Säuren und dem Oxyd, als zwischen diesem und dem Oxydul statt findet, woher auch letzteres von

ersterem niedergeschlagen wird. Die Oxydsalze des Quecksilbers haben einen höchst unangenehmen, metallischen Geschmack. Sie werden von den kaustischen Alkalien zersetzt, wobei sie eine citronengelbe Farbe annehmen, und von kohlensauren Alkalien zerlegt, werden sie rostfarbig. Von Blutlauge werden sie nicht niedergeschlagen, und ein geringer Zusatz von Schwefelwasserstoffgas fällt aus ihrer Auflösung zuerst einen weifsen Niederschlag oder einen dunkelen, der bald weifs wird und ein Oxydulsalz ist; und nachher, wenn mehr Schwefelwasserstoffgas zukommt, wird auch das Oxydulsalz zu Schwefelquecksilber reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an. Schwefelsaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn gleiche Theile Quecksilber und Schwefelsäure, oder am besten 5 Th. Säure auf 4 Th. Metall zusammen gekocht werden, bis alles zur trockenen Salzmasse verwandelt ist. Man bekommt ein weifses, krystallinisches Salz, welches das neutrale Oxydsalz ist, und welches, so wie mehrere andere, in aufgelöster Form nicht existiren kann. Mit Wasser übergossen, wird es sogleich in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unaufgelöst bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers zum Anschiefsen in weifsen, nadelförmigen Krystallen gebracht werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugiefst. Das neutrale Salz wiedersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines, basisches Salz von einer schönen, citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals *Turpethum minerale*, wegen der Aehnlichkeit, die man in seinen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, *Convolvulus turpethum*, zu finden glaubte. Das basische Salz ist in Wasser nicht völlig unauflöslich. Man hat gefunden, dafs es in 2000 Th. kaltem und in 600 Th. kochendem Wasser aufgelöst wird. Nach Sefströms Versuchen wird

das Quecksilberoxyd von concentrirter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst, so daſs nach dem Kochen der Mischung ein groſser Theil unaufgelöst bleibt. In verdünnter Säure wird sie allmählig zum basischen Salze verwandelt. Das Verhalten der schweflichten Säure zum Quecksilberoxyd ist nicht untersucht. Aus ihrer Verbindung müſste ein neutrales, schwefelsaures Oxydulsalz entstehen, welches aber nicht zu existiren scheint. Herschel hat versucht, eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit unterschweflichtsaurem Kali niederzuschlagen, woraus ein schmutzig-hellgelber Niederschlag entstand, den er als mechanisch gemengt aus salzsaurem Quecksilberoxydul mit Schwefel und unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd ansieht, wobei freie Schwefelsäure in der Auflösung entstehen würde. Dieses bedarf jedoch noch einer näheren Untersuchung. Salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn Quecksilber in kochender Salpetersäure aufgelöst, und die erhaltene Auflösung darauf mit mehr Salpetersäure gekocht wird, bis ein Tropfen davon in salzsäurehaltigem Wasser nichts niederschlägt, oder auch, wenn das Oxyd durch Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird, worauf man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen läſst. Das neutrale Salz ist, nachdem es einmal feste Form angenommen hat, nach Sefströms Versuchen, in Wasser unauflöslich, und die Auflösung muſs also einen Ueberschuſs von Säure haben, wenn es darin aufgelöst bleiben soll. Es schieſst aus der abgedampften Auflösung in langen, dünnen Blättern an. Die rückständige Auflösung ist ein saures Salz, welches nach Sefström, durch wiederholtes Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, sondern zur syrupsdicken Masse eintrocknet; und wenn dabei der Ueberschuſs von Säure zugleich abgedampft wird, so ist der Rückstand in Wasser unauflöslich. Die Krystalle des neutralen Salzes werden in kaltem Wasser undurchsichtig, ohne sich aufzulösen; werden sie mit dem Wasser gekocht, so wird das Salz zersetzt und hinterläſst ein schönes, rothes Oxyd. Auch das saure Salz wird von Wasser zersetzt, wenn eine

concentrirte Auflösung davon mit kaltem Wasser verdünnt wird, wobei sich das neutrale Salz pulverförmig niederschlägt. Es giebt jedoch eine Methode, wodurch man eine neutrale Auflösung dieses Salzes erhalten kann, wenn nämlich eine Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt wird, wobei salzsaures Silberoxyd sich niederschlägt und salpetersaures Quecksilberoxyd in der Auflösung zurückbleibt. Man giebt ebenfalls an, dafs ein basisches, salpetersaures Oxydsalz erhalten wird, wenn eine kochendheifse Auflösung von Quecksilber mit siedendheifsem Wasser gemischt wird. Dieses Salz hat eine citronengelbe Farbe, ist pulverförmig und enthält Oxydul. Es ist das vorerwähnte, basische Oxydulsalz. Salzsaures Quecksilberoxyd, gewöhnlich Sublimat, *mercurius sublimatus corrosivus* oder *Hydrargyrum corrosivum album* genannt, kann auf mehrerlei Weise bereitet werden. Die sicherste und am wenigsten kostspielige Bereitungsart ist die, wenn gleiche Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd und salzsaures Natron in einem Mörser sehr genau gemischt werden, und das Gemenge in einen gläsernen Kolben mit weitem und langem Hals, oder am besten in eine weithalsige Retorte eingelegt und im Tiegelbade einer allmählig vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Man erhält im Halse der Retorte ein krystallisirtes, farbenloses Sublimat, welches salzsaures Quecksilberoxyd ist, und es bleibt schwefelsaures Natron in der Retorte zurück. Nach Sefströms Angabe erhält man auch dieses Salz sehr leicht, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Salzsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Salzsäure, wie die zum Niederschlagen angewandte, zusetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läfst. Der Niederschlag löst sich allmählig wieder auf, und die Auflösung läfst man erkalten, wobei das salzsaure Salz in schönen Krystallen anschiefst. Man kann es auch erhalten, theils wenn das Oxyd unmittelbar in Salzsäure aufgelöst wird, theils wenn das vorerwähnte Gemenge

des schwefelsauren Salzes mit salzsaurem Natron, mit Alkohol digerirt wird, welcher salzsaures Quecksilberoxyd auflöst. Diese letztere Operation ist jedoch in der Hinsicht fehlerhaft, weil der Alkohol das überschüssig zugesetzte salzsaure Natron zugleich mit auflöst, und der Alkohol beim Abdestilliren der Auflösung verloren gehen muſs. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Salz ist krystallinisch und bildet entweder nadelförmige, oder plattgedrückte, vierseitige Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Es schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth in Kochen und verfliegt. Es löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers und in $2\frac{1}{3}$ kalten und $1\frac{1}{6}$ kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes und nehmen einen eigenen, scharfen Geruch an. Dieses Salz wird nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es leichter, als von Wasser aufgelöst, aber es schieſst beim Erkalten, oder durch Abdampfen wieder daraus an. Von Salzsäure wird es auch leichter, als von Wasser aufgelöst. Ein Cubikzoll kochendheiſse concentrirte Salzsäure löst, nach John Davy, gegen 1000 Gran salzsaures Quecksilberoxyd auf und erstarrt bei Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von perlenmutterartigem Glanz; aber von einer so gelinden Wärme, als die der Hand, wird sie wieder flüssig. Der Luft ausgesetzt, verwittert es, verliert den Ueberschuſs von Salzsäure und hinterläſst nur ein neutrales Salz. Es wird auch durch die Destillation zersetzt. Diese Verbindung scheint also ein saures Salz zu sein, verdient jedoch noch eine nähere Untersuchung. Salzsaures Quecksilberoxyd absorbirt das Ammoniakgas nicht, wenn es diesem Gase ausgesetzt wird. Seine Auflösungen der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, setzen nach einiger Zeit Oxydulsalz ab, und die Auflösung wird sauer. Es wird von brennbaren Körpern langsam zersetzt, wobei das Oxydsalz zum Oxydulsalze reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn sie

vom Sonnenlicht getroffen werden. So z. B. mufs man Auflösungen von Sublimat, die zugleich Gummiextract, irgend ein flüchtiges Oel, Spiritus oder etwas ähnliches enthalten, an keinem, den Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte stehen lassen. Dieses Salzes bedient man sich in der Arzenei, aber es ist zugleich ein so kräftiges Gift, dafs es der arsenichten Säure wenig nachgiebt. Man hat gegen die vom Sublimat verursachten Vergiftungen Hepar anzuwenden gesucht, aber mit wenig Nutzen. Orfila entdeckte später, dafs das Eiweifs ein so vortreffliches Gegengift ist, dafs die giftigen Wirkungen des Sublimats dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Eine Person hatte aus Versehen eine zu grofse Dose von Sublimat eingenommen, wovon sich die giftigen Wirkungen schon eingefunden hatten, als Orfila gerufen wurde. Die Eigenschaft des Eiweifses, den Sublimat aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlafste ihn, diesen Stoff, welcher zufälligerweise leicht anzuschaffen war, zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt; Taddei will sogar auch den Kleber als wirksam befunden haben. Uebergiefst man animalische Stoffe mit einer Auflösung von salzsaurem Quecksilberoxyd, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusammen, werden fester, nehmen eine weifse Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bedient sich des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einkleiden in eine Auflösung von Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren. Basisches salzsaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn Salzsäure-Superoxydul durch eine Mischung von Quecksilberoxyd mit Wasser geleitet wird. Das Oxyd erhält nach und nach ein glänzendes, krystallinisches Ansehen, eine schwarze Farbe und, wird dem Blei-Superoxyd ähnlich. Man kann es auch erhalten, wenn salzsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyd gekocht wird.

Bei einer höheren Temperatur wird es zersetzt, es sublimirt sich neutrales Oxydsalz, und es bleibt rothes Oxyd übrig. Seine Aehnlichkeit im Ansehen mit mehreren der Superoxyde, hatte anfangs die Meinung veranlafst, dafs es ein Superoxyd ist. Oxydirt salzsaures Quecksilberoxyd erhält man bei der vorhergenannten Bereitung des eben angeführten Salzes. Es ist in Wasser auflöslicher, als das salzsaure, und kann durch vorsichtiges Abdampfen gröfstentheils davon befreit werden. Es schiefst in nadelförmigen Krystallen an, und wird in 4 Theilen kalten Wassers aufgelöst. Säuren entwickeln daraus Sauerstoffgas und Salzsäure-Superoxydul oder Chlor. Jodsaures Quecksilberoxyd ist ein hochgelber, unauflöslicher Niederschlag. Das oxydirt jodsaure Salz ist in Wasser auflöslich. Phosphorsaures Quecksilberoxyd ist weifs und unauflöslich, aber es wird in einem Ueberschufs von Phosphorsäure aufgelöst. Flufsspathsaures Quecksilberoxyd wird bei einem grofsen Ueberschufs von der Flufsspathsäure aufgelöst und schiefst beim Abdampfen der Säure in kleinen, gelblichen Krystallschuppen an. Es sublimirt sich in einer höheren Temperatur. Vom Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz zersetzt. Boraxsaures Quecksilberoxyd ist unbekannt. Die Selensäure giebt mit dem Quecksilberoxyd zwei Salze. Das neutrale ist ein weifses, in Wasser schwerauflösliches Pulver. Das saure Salz (das Biseleniat) erhält man, wenn Selensäure so lange mit Quecksilberoxyd gesättigt wird, bis ein neutrales Salz sich niederzuschlagen anfängt. Nach dem Abdampfen schiefst es in grofsen, gestreiften, prismatischen Krystallen an. Die Krystalle enthalten viel Krystallwasser. Sie werden ein wenig vom Alkohol aufgelöst. Das Quecksilberoxyd wird daraus von den Alkalien nicht völlig niedergeschlagen. Kohlensaure Alkalien schlagen einen sehr geringen Theil daraus nieder. Durch kaustische Alkalien wird mehr niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit behält, auch mit einem Ueberschufs von Alkali, ihren metallischen Geschmack, und giebt metallisches

Quecksilber, wenn das trockene Salz geglüht wird. Schweflichte Säure schlägt daraus eine Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Selenium nieder. Dieses Salz schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, und je nachdem dieses verdampft, trocknet es zur krystallinischen Salzmasse ein, die, ohne weiter zu schmelzen, unverändert sublimirt wird. Arseniksaures, molybdänsaures und wolframsaures Quecksilberoxyd sind unbekannt. Chromsaures Quecksilberoxyd ist, nach Vauquelin, in Säuren und zum Theil in Wasser auflöslich. Aus sauren Auflösungen wird es von Alkalien als ein schweres, dunkelviolettes Krystallpulver niedergeschlagen. Von überschüssigem Alkali wird es zersetzt und giebt rothes Oxyd. Durch Glühen wird es zerlegt, aber in offenen Gefäſsen sublimirt sich ein Theil davon in kleinen purpurfarbigen Nadeln. Antimonsaures Quecksilberoxyd, welches durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege bereitet ist, bildet einen orangegelben Niederschlag. Man erhält es auf trocknem Wege, wenn 1 Theil Antimonpulver mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd gemischt und in einer gläsernen Retorte erhitzt werden. Das Antimon oxydirt sich dann auf Kosten des Oxyds unter Feuererscheinung; es destillirt Quecksilber über, und in der Retorte bleibt eine dunkelolivengrüne Masse zurück, die, ohne zersetzt zu werden, schwach geglüht werden kann. Diese Verbindung verhält sich dann, wie die geglühten Antimonsalze, in einer Art von chemischer Indifferenz, und wird jetzt weder von Säuren, noch von Alkalien auf dem nassen Wege angegriffen. Von kochender Salzsäure wird sie in kleiner Quantität aufgelöst, und Ammoniak scheidet daraus einen hellgrünen Niederschlag wieder ab. Wird dieser bis zum vollen Glühen erhitzt, so zersetzt er sich; es geht Quecksilber und Sauerstoffgas zuerst über, und Antimonsäure bleibt zurück, die bei einer noch höheren Temperatur Sauerstoffgas giebt und antimonichte Säure zurückläſst. Tellursaures Quecksilberoxyd ist ein weiſser, unauflöslicher Niederschlag. Essigsaures Quecksilberoxyd wird, nach Stro-

meyer, erhalten, wenn das Oxyd bei einer sehr gelinden Digestion in concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die Auflösung darauf der freiwilligen Verdampfung überlassen wird. Es schießt dann in vierseitigen Tafeln an, die theils durchsichtig, theils von Perlenmutterglanz und durchscheinend sind. Das Salz wird an der Luft nicht feucht, aber in offenen Gefäßen verliert es sehr bald einen Theil seiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, wobei es in ein basisches Oxydsalz verwandelt wird. 1 Th. krystallisirtes Salz wird in $2\frac{3}{4}$ Th. kaltem Wasser aufgelöst. Kochendes Wasser löst es in noch größerer Menge auf, aber ein Theil der Säure verfliegt und läßt das basische Salz zurück. Dieses geschieht jedoch nicht, wenn das Wasser vorher mit etwas Essigsäure gemischt wird. Das Salz ist vom Kochen noch einer anderen Zersetzung unterworfen. Das Oxyd wird von der Essigsäure zum Oxydul reducirt, und die kochende Auflösung schlägt mit Salzsäure das salzsaure Oxydulsalz nieder. Es wird auch, obgleich in geringer Quantität, von Alkohol aufgelöst, und ist dabei einer gleichen Zersetzung wie im Wasser unterworfen. 100 Th. Alkohol lösen nur $5\frac{2}{3}$ Th. des Oxydsalzes auf. Kleesaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn das vorhergehende Salz mit Kleesäure, oder mit einem kleesauren Salze niedergeschlagen wird. Es ist ein weißes, unauflösliches Pulver. In einer höheren Temperatur verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung. Weinsteinsaures Quecksilberoxyd wird als ein weißes Krystallpulver niedergeschlagen, wenn Weinsteinsäure in das essigsaure Oxydsalz eingetröpfelt wird, wobei der ganze Gehalt von Oxyd aus der Essigsäure völlig gefällt werden kann. Citronensaures Quecksilberoxyd ist ein weißes, unauflösliches Pulver. Galläpfelsäure und Galläpfelinfusion schlagen aus dem essigsauren Quecksilberoxyd ein rothgelbes, und zuletzt ein rostfarbiges, flockiges Pulver nieder. Blausaures Quecksilberoxyd nannte man vormals eine Verbindung von Quecksilber mit Cyanogen, Quecksilbercyan oder Cyanquecksilber. Man er-

hält es auf folgende Art: 2 Th. gutes und fein gepulvertes Berlinerblau, wovon unten beim Eisen die Rede sein wird, kocht man mit 8 Th. Wasser, bis das Gemenge eine hellbraune Farbe erhält. Es wird dann filtrirt, und darauf zur Krystallisation abgedampft. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich entweder der Sauerstoff des Quecksilberoxyds mit dem Wasserstoff der Blausäure, und das Metall mit dem dabei vom Wasserstoff abgeschiedenen Cyan, oder wenn das Berlinerblau keine Blausäure enthält, vertauschen das Quecksilber und das Eisen unter einander das Cyan und den Sauerstoff, indem sich das Eisen auf Kosten des Quecksilberoxyds oxydirt, und diesem sein Cyan abgiebt, wobei das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe zum Vorschein kommt. Das blausaure Eisenoxydul bleibt dennoch dabei unzersetzt, so daſs, wenn man auf die im Filtrum zurückbleibende gelbbraune Masse eine Säure gieſst, sich eine bedeutende Portion Berlinerblau aufs neue bildet. Die filtrirte Auflösung, welche das Cyanquecksilber enthält, ist jedoch nicht ganz eisenfrei. Man muſs sie mit etwas Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dann bringt man die Flüssigkeit aufs Filtrum und mischt sie, zu völliger Sättigung, mit Blausäure. Diese Blausäure kann man so bereiten, (es ist bekannt, daſs die Säure nicht lange aufbewahrt werden kann) daſs man die Hälfte der Auflösung abnimmt, Schwefelwasserstoffgas dadurch streichen läſst, so lange noch ein Niederschlag von Schwefelquecksilber entsteht, und darauf die geseihete Flüssigkeit, die jetzt Blausäure und ein wenig überschüssigen Schwefelwasserstoff enthält, zur anderen Hälfte gieſst, filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Diese Verbindung hat so vollkommen alle Eigenschaften eines Quecksilbersalzes, daſs sie ohne die augenscheinlichsten Beweise nicht für etwas anderes sollte angesehen werden können. Vom Alkohol wird sie wenig aufgelöst, aber in Wasser ist sie leicht auflöslich, weit mehr in kochendheiſsem, als in kaltem. Sie hat vollkommen den Geschmack eines Quecksilberoxydsalzes, und äuſsert, innerlich genommen, dieselben

giftigen Wirkungen. Gay Lussac hat jedoch gezeigt, daſs sie nur aus Quecksilber, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, und daſs sie, wenn man sie, nachdem sie vollkommen getrocknet war, in einer Retorte erhitzt, Cyanogengas, welches er auf diese Art entdeckte, und metallisches Quecksilber giebt. Füllt man eine Glocke über Quecksilber mit blausaurem Gas, welches man vorher, um allzu heftige Wirkung zu vermeiden, mit einem anderen Gas verdünnt hat, und thut nachher etwas Quecksilberoxyd hinein, so verbindet sich das Quecksilber sogleich mit dem Cyan, und es bildet sich vom Sauerstoff des Oxyds und dem Wasserstoff der Säure Wasser, welches Wasser von der Hitze, welche durch die Verbindung entsteht, verflüchtigt und auf der gläsernen Glocke in Tropfen condensirt wird. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu Cyanogen ist so stark, daſs sein Oxyd alle blausauren Salze, sogar blausaures Kali zerlegt, und das Kali in den freien und kaustischen Zustand versetzt. Diese Verbindung wird nicht von anderen Säuren, als nur von der Salzsäure, der Jodsäure und dem Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne zersetzt zu werden. Uebergieſst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so schwillt sie zu einer kleisterähnlichen Masse an, die einen schwachen Geruch von Blausäure hat, und wenn sie erhitzt wird, schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet; das Cyanogen wird auf Kosten der Säure zersetzt, und es entsteht Ammoniak, schweflichtsaures Gas und kohlensaures Gas. Wird die kleisterartige Masse mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, so löst sich ein kleiner Theil davon in der Schwefelsäure auf; mischt man darauf diese Säure mit etwas Wasser, so trübt sie sich, und wenn man mehr davon zugieſst, wird sie wieder klar. Die Erklärung hiervon ist die, daſs sich das Cyanquecksilber mit der Schwefelsäure zu einem sauren Oxydsalze mit Blausäure und Schwefelsäure verbindet, welches in concentrirter Schwefelsäure auflöslich ist, aber von der Säure daraus wieder abgeschieden wird, wenn diese diluirt wird. Von mehr Wasser wird diese Ver-

bindung zersetzt, und das Cyanquecksilber löst sich wieder darin auf. Dieser Verbindungen von Schwefelsäure mit den Cyanverbindungen werde ich bei dem Cyaneisen ausführlicher erwähnen. Wird das Cyanquecksilber und Quecksilberoxyd digerirt, so löst es viel davon auf, und es entsteht eine Verbindung, die alle Eigenschaften eines basischen Salzes hat, und dieses geschieht entweder dadurch, daſs sich die Cyanverbindung mit dem Oxyd verbinden kann, oder dadurch, daſs, durch die Dazwischenkunft des Oxyds, die Cyanverbindung sich in blausaures Quecksilberoxyd verwandelt, und die Verbindung also wirklich basisches blausaures Quecksilberoxyd ist. In Wasser löst es sich leichter, als das Cyanquecksilber auf, krystallisirt schwieriger und bildet kleine, nadelförmige Krystalle. In der Destillation giebt es Blausäure, Wasser, blausaures Ammoniak und kohlensaures Gas. Das Cyanquecksilber ist so zusammengesetzt, daſs, wenn das Quecksilber auf Kosten des Wassers mit dem Sauerstoff zum Oxyd verbunden wird, sich gerade die Menge Wasserstoff entbindet, die nöthig ist, um Cyanogen in Blausäure zu verwandeln; man kennt indeſs keine solche Verbindung unter diesen Körpern, die dem blausauren Quecksilberoxydul entspräche, denn wenn das Oxydul sogar mit verdünnter Blausäure behandelt wird, so entsteht das gewöhnliche Cyanquecksilber, und die Hälfte des Quecksilbers wird reducirt. — Mit Schwefelcyan giebt das Quecksilber zwei Verbindungen, von welchen die eine einer Verbindung der sogenannten schwefelhaltigen Blausäure mit dem Oxydul, und die andere der Verbindung dieser Säure mit dem Oxyd entspricht. Die letztere dieser Verbindungen, das Schwefelcyan-Quecksilber *(Sulfocyanur im Maximum)* erhält man, wenn schwefelhaltige Blausäure mit Quecksilberoxyd gehörig neutralisirt und die Auflösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es schieſst in strahligen Krystallen, die einen scharfen metallischen Geschmack haben, sehr langsam an. In der Destillation wird es zersetzt, und giebt bei der ersten Einwirkung der Hitze sein Schwe-

felcyan ab, welches auf Kosten des in die Krystalle eingehenden Wassers zersetzt wird. Es entsteht dabei kohlensaures Ammoniak, Stickstoffgas, Schwefelalkohol und Cyanogengas, und es bleibt ein gelber oder bräunlicher Stoff in der Retorte zurück, welcher das Schwefelcyanquecksilber im Minimum ist. Man erhält dieses ebenfalls, wenn die Auflösung des vorhergehenden mit einem Ueberschuſs von Quecksilberoxyd erhitzt wird, wobei es sich als ein citronengelbes, nicht krystallinisches, in Wasser unauflösliches Pulver absetzt. Man erhält es auch, wenn das Cyanquecksilber mit $\frac{1}{5}$ Schwefel in kleineren Stücken, gemischt, bei einer langsam vermehrten Hitze destillirt wird. Mischt man die Masse gut zusammen, so bläht sie sich während der Zersetzung so stark auf, daſs die Oeffnung des Gefäſses davon verstopft wird. Bei dieser Gelegenheit verbindet sich die Hälfte des Cyanogens mit Schwefel und Quecksilber zur Sulfocyanur im Minimum, und die andere Hälfte wird theils ausgetrieben, theils vom Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Stickstoffgas zersetzt. Nachdem der Schwefel abdestillirt ist, bleibt die Sulfocyanur im Minimum in der Retorte zurück. Bei einer noch höheren Temperatur wird auch diese zersetzt, giebt Zinnober und Cyanogengas. Wird sie in kleiner Quantität einer schnell eintretenden Hitze ausgesetzt, z. B. am Ende einer zugeblasenen Barometerröhre, so wird ein Theil, unverändert, zur halbdurchsichtigen, krystallinischen, citronengelben Masse sublimirt. Kocht man diese Sulfocyanur mit concentrirter Salzsäure, so wird eine kleine Menge davon in der Säure aufgelöst, die von zugegossenem Wasser wieder ausgefällt wird. Vom Königswasser wird sie nicht angegriffen, wenn es nicht aus concentrirten Säuren bereitet ist, in welchem Fall es sich sehr langsam zersetzt; und wenn die Säure, nachdem sie eine Weile gekocht hat, mit kaltem Wasser verdünnt wird, so schlägt sich immer eine Portion der Sulfocyanur daraus unzersetzt nieder. Diese, wenn ich es so nennen darf, Indifferenz bei der Einwirkung so oxydirender Säuren, ist sehr bemerkenswerth, da doch ein jeder der Bestand-

theile für sich oxydirt werden würde. Das Quecksilber verbindet sich auch mit Schwefelkohlenstoff. Man erhält eine solche Carbosulfur, entweder wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelkalium im Minimum mit einer Auflösung von einem Quecksilberoxydsalze gemischt wird, oder wenn man ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Schwefelkohlenstoff und Wasser mischt. Die neue Verbindung ist hochgelb, zersetzt sich nicht von selbst, wenn man sie in Berührung mit Wasser stehen läſst. Von der Salzsäure wird sie weder aufgelöst, noch zersetzt. Man hat die Vermuthung aufgestellt, daſs das bei Idria vorkommende Quecksilber-Lebererz diese Verbindung sei; aber auſserdem, daſs diese Schwefelkohlenstoffverbindung geruchlos ist, deuten alle Umstände dahin, daſs der Geruch und Kohlengehalt des Minerals von organischen Ueberresten herrühre, wovon das Quecksilber-Lebererz nicht selten sehr sichtbare Merkmahle zeigt.

Doppelsalze.

Die beiden Oxydationsstufen des Quecksilbers geben verschiedene Doppelsalze, unter welchen jedoch die mit Ammoniak am allgemeinsten und am meisten bekannt sind; und man hat alle Veranlassung, zu vermuthen, daſs alle Quecksilbersalze mit Ammoniak, sowohl ein neutrales, als ein basisches Doppelsalz geben. Man hat bisher den meisten dieser Doppelsalze wenig Aufmerksamkeit geschenkt; ich werde daher nur diejenigen anführen, welche besonders untersucht worden sind.

Schwefelsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein in Wasser schweraufläsliches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak aufgelöst wird. Man erhält es am besten, wenn das Quecksilbersalz mit schwefelsaurem Ammoniak gemischt wird. Behandelt man das schwefelsaure Oxydsalz mit kaustischem Ammoniak, so soll dieses davon zum Theil zerlegt und Oxydul gebildet werden. Ich habe Veranlassung, zu vermuthen, daſs man sich, als diese Erfahrung gemacht wurde, eines oxydulhaltigen Salzes bedient hat; denn wir haben gesehen, daſs

kaustisches Ammoniak mit dem rothen Oxyd in Verbindung tritt, und bei einer höheren Temperatur zum Theil unzersetzt davon ausgejagt wird. Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul geben ein in Wasser auflösliches Doppelsalz. Wenn das Quecksilberoxydul nach Hahnemann's Vorschrift bereitet wird, geschieht es durch Niederschlagen mit Ammoniak aus dem salpetersauren Oxydulsalze, und es schlägt sich dabei das Oxydul rein nieder, bis die Auflösung mit dem zugesetzten Ammoniak ein Doppelsalz bildet, welches jedoch nicht für sich ist untersucht worden. Wird mit dem Zusetzen des Ammoniaks fortgefahren, so bildet sich ein basisches Doppelsalz, welches mit weiſser Farbe niedergeschlagen wird. Es löst sich in 1200 Th. kalten Wassers auf, und wird durch Zusatz von Ammoniak auflöslicher. Salzsäure, Ammoniak und Quecksilberoxyd geben ein Doppelsalz, welches in Wasser leicht auflöslich ist, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht ähnlich sind. Es wurde vormals Alembrothsalz genannt. Schlägt man ein Gemenge dieser beiden Salze mit einem Alkali, am besten mit Ammoniak, nieder, so wird ein weiſses, unauflösliches, basisches Salz, das aus Salzsäure, Quecksilberoxyd und Ammoniak besteht, niedergeschlagen, welches unter den Namen: *Mercurius cosmeticus*, *Mercur. praecipitatus albus*, in den Apotheken vorzukommen pflegt. Von kaustischem Kali oder Natron wird es zersetzt, wobei das Ammoniak verjagt und das Oxyd zurückbleibt; aber von kaustischem Ammoniak wird es nicht angegriffen. Von den übrigen Doppelsalzen mit Ammoniak werde ich bloſs das kleesaure nennen, welches, wegen seiner Eigenschaft bei einer höheren Temperatur mit heftiger Explosion zu verbrennen, merkwürdig ist. Hieher gehört auch die unter dem Namen: Howards Knallquecksilber, bekannte Verbindung. Dieses wird auf die Art bereitet, daſs 100 Gran reines Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht aufgelöst werden, diese Auflösung gieſst man darauf in eine Flasche, die 2 Unzen des stärksten Alkohols enthält, und erwärmt sie schnell. Es ent-

entsteht dabei bald eine gegenseitige Wirkung zwischen der Säure und dem Alkohol, es bildet sich Salpeteräther, und es schlägt sich ein krystallinisches Pulver nieder. Man nimmt das Gemenge vom Feuer, nachdem es in Gährung gerathen ist, und man scheidet das Pulver von der Flüssigkeit ab, wenn es an Menge nicht mehr zuzunehmen scheint, wäscht es mit warmen Wasser, und trocknet es bei gelinder Wärme. Dieses Pulver enthält nun Kleesäure, Quecksilberoxyd, Ammoniak und ein ätherartiges Produkt aus der Flüssigkeit, worin es gebildet wird. Bis zu 186° erhitzt, verpufft es mit einem äuſserst heftigen und scharfen Knall. Uebrigens wird es vom Funken des Feuerstahls, vom elektrischen Funken, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, und von einem Hammerschlage auf einen Amboſs, angezündet. Howard machte mehrere Versuche, es als Schieſspulver anzuwenden; es zersprengte die Kanone, während die Kugel nur einige Klafter weit geschleudert wurde. Diese ungleiche Wirkung, gegen die des Schieſspulvers, rührt davon her, daſs dieses Pulver bei seiner Verpuffung eine gewisse Menge gasförmiger Körper so augenblicklich hervorbringt, daſs die Kugel nicht Zeit hat herauszukommen, ehe entweder das Gewehr zersprungen ist, oder diese Gase wieder abgekühlt und condensirt worden sind. Beim Schieſspulver im Gegentheil, welches nur eine mechanische Mischung ist, hat die Verbrennung ein längeres Zeitmoment, und die Kugel ist schon in Bewegung, ehe die Explosion geendigt ist. Das Pulver entwickelt auſserdem eine gröſsere Menge gasförmiger Körper, und diese sind beinahe alle permanent.

Man bedient sich des Quecksilbers in den Künsten zu verschiedenem Gebrauch, z. B. zum Belegen der Spiegel, zu Vergoldungen, zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus verschiedenen Erzen u. s. w.; aber es wird am meisten als Arzeneimittel angewandt. Seine Oxydulsalze wirken auf den Körper als Laxirmittel, wenn sie in gröſserer Dose auf einmal eingenommen werden. In kleinerer Dose, und eine längere Zeit angewandt, verur-

sacht es ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluſs des Speichels. Man hat seine Wirkungen mit vielem Glück zur Heilung der venerischen Krankheiten angewandt, zur Verminderung der Heftigkeit der Symptome in schlimmen Fiebern, und gegen eine Menge verschiedener Krankheiten, in welchen die Quecksilberpräparate jetzt unser vorzügliches Heilmittel sind. Man giebt entweder seine Oxydulsalze als inneres Arzeneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einer Mischung von äuſserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, *Unguentum Hydrargyri simplex* genannt, wobei man vermuthet, daſs das Metall sich an die Oberfläche der Haut oxydulirt, von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt wird. Man hat lange angenommen, daſs diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, daſs es nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan hat ausgemittelt, daſs ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schlieſst aus seinen Versuchen, daſs nur der aufgelöste Theil wirksam ist, und daſs der bloſs eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden kann. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, daſs man z. B. 1 Pfund geschmolzenes Schweinefett, mit 6 Drachmen Quecksilberoxydul gemischt, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muſs, digerirt; man reibt es, bis es kalt wird, damit es gehörig gemischt werde. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze dieser Masse sollen sich 21 Gran, vom Fett chemisch aufgelösten Oxyduls befinden, das übrige ist nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äuſsern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer

solchen Gewalt, daſs sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzeneimittel sind. Vergolder und Spiegelmacher verfallen, wenn sie sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, bisweilen, nach mehrjähriger Arbeit, in eine eigene, plagende Schwachheit im Muskelsystem, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, welchem selten geholfen werden kann. Es ist also von der äuſsersten Wichtigkeit, daſs diese Personen sich so viel möglich hüten, das Metall mit bloſsen Händen zu berühren, und daſs die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden, wozu D'Arcet einen eigenen Ofen erfunden hat, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so daſs es mit wenig Verlust wieder erhalten werden kann.

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MÜNCHEN

[illegible]

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob, / Blöde, Karl August, / Palmstedt, Carl

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2,1

Dresden [u.a.] 1824

Chem. 30 c-2,1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138503-0